

溶液構造を考慮した蓄熱材の  
過冷却制御に関する研究

Study on supercooling control of heat storage  
materials considering solution structure

2020年2月

町田 博宣

Hironobu MACHIDA



論文題目：溶液構造を考慮した蓄熱材の過冷却制御に関する研究

英題：Study on supercooling control of heat storage materials  
considering solution structure

早稲田大学 大学院 先進理工学研究科

学位申請者：町田 博宣 (Hironobu MACHIDA)

申請学位：博士（工学）

2020年2月

審査員：（主査）早稲田大学教授  
工学博士 早稲田大学 平沢 泉

（副査）早稲田大学教授  
博士（工学） 東京大学 野田 優

（副査）東京農工大学客員教授  
博士（工学） 早稲田大学 垣内 博行



# 目次

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第1章 序論                        | 1  |
| 1-1 工学的背景                     | 1  |
| 1-1-1 蓄熱材                     | 1  |
| 1-1-2 蓄熱材の課題                  | 1  |
| 1-1-3 晶析                      | 2  |
| 1-1-4 一次核生成の理論                | 3  |
| 1-1-5 過冷却水溶液中のクラスター挙動に関する既往研究 | 4  |
| 1-2 過冷却の抑制に関するこれまでの取り組み       | 4  |
| 1-2-1 特許                      | 4  |
| 1-2-2 論文                      | 5  |
| 1) 蓄熱材料と過冷却度                  | 5  |
| 2) 過冷却解除トリガー                  | 8  |
| 2)-1 過冷却溶液との表面接触              | 8  |
| 2)-1-1 種晶                     | 8  |
| 2)-1-2 過冷却抑制剤                 | 9  |
| 2)-2 電気的手法                    | 11 |
| 2)-3 機械的手法                    | 12 |
| 2)-3-1 動的高圧力                  | 12 |
| 2)-3-2 攪拌                     | 14 |
| 2)-4 過冷却解除トリガーのまとめ            | 15 |
| 1-3 過冷却の制御に関する現状と本研究の目的       | 16 |
| 1-4 本論文の構成                    | 17 |
| References                    | 18 |
| 第2章 代表的な蓄熱材の水溶液の溶液構造          | 25 |
| 2-1 緒言                        | 25 |
| 2-2 凍結割断レプリカ法                 | 26 |
| 2-3 凍結割断レプリカ法の急速凍結過程と結晶化の有無   | 28 |
| 2-3-1 実験方法                    | 28 |
| 2-3-2 結果と考察                   | 29 |
| 2-4 酢酸ナトリウム水溶液の溶液構造           | 30 |
| 2-4-1 実験方法                    | 30 |
| 1) 酢酸ナトリウム水溶液のサンプル調製          | 30 |
| 2) 酢酸ナトリウム三水和物結晶のサンプル調製       | 32 |

|  |    |
|--|----|
| 3) 凍結割断レプリカ法                                     | 34 |
| 2-4-2 結果と考察                                      | 34 |
| 1) 酢酸ナトリウム三水和物結晶の微細構造                            | 34 |
| 2) 過冷却酢酸ナトリウム水溶液の溶液構造                            | 36 |
| 3) 酢酸ナトリウム三水和物の結晶化メカニズムの推定                       | 40 |
| 2-5 TBAB セミクラスレートハイドレート                          | 41 |
| 2-5-1 TBAB セミクラスレートハイドレートとは                      | 41 |
| 2-5-2 圧力を利用した核生成の可能性                             | 44 |
| 1) 実験方法  | 44 |
| 2) 結果と考察   | 46 |
| 2-6 TBAB 水溶液の溶液構造                                | 50 |
| 2-6-1 実験方法                                       | 50 |
| TBAB セミクラスレートハイドレートの形成および分解プロセスの SEM 観察          | 50 |
| 2-6-2 結果と考察                                      | 52 |
| 1) ハイドレート形成プロセスにおける TBAB 水溶液の構造変化                | 52 |
| 2) 分解プロセスにおける TBAB セミクラスレートハイドレートの構造変化           | 54 |
| 2-7 結言   | 56 |
| References                                       | 57 |
| 第3章 TBAB 水溶液の溶液構造とメモリー効果 . . . . .               | 61 |
| 3-1 緒言   | 61 |
| 3-2 凍結割断レプリカ法によるメモリー効果の検証                        | 62 |
| 3-2-1 実験方法                                       | 62 |
| 3-2-2 結果と考察                                      | 66 |
| 3-3 熱分析法によるメモリー効果の検証                             | 68 |
| 3-3-1 実験方法                                       | 68 |
| 3-3-2 結果と考察                                      | 70 |
| 3-4 X線散乱法によるメモリー効果の検証                            | 72 |
| 3-4-1 実験方法                                       | 72 |
| 3-4-2 結果と考察                                      | 73 |
| 3-5 結言   | 77 |
| References                                       | 78 |
| 第4章 カルボン酸四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制 . . . . . | 81 |
| 4-1 緒言   | 81 |
| 4-2 TBA-2-EB&TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの熱力学的性質と結晶構造 | 82 |
| 4-2-1 実験方法                                       | 82 |
| 1) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレート                       | 82 |
| 2) TBA-3-MP セミクラスレートハイドレート                       | 83 |

|  |     |
|--|-----|
| 4-2-2 結果と考察                                  | 84  |
| 1) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの相平衡関係と分解エンタルピー    | 84  |
| 2) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの結晶学的及び分光学的数据      | 89  |
| 3) TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの相平衡関係と分解エンタルピー    | 93  |
| 4) TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの結晶学的データ           | 94  |
| 4-3 金属カルボン酸による TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制 | 99  |
| 4-3-1 実験方法                                   | 99  |
| 1) サンプル調製                                    | 99  |
| 2) 過冷却度の測定                                   | 102 |
| 4-3-2 結果と考察                                  | 103 |
| 4-4 TBA-3-MP 水溶液中の貴金属カルボン酸の存在状態              | 104 |
| 4-4-1 実験方法                                   | 104 |
| 1) サンプル調製                                    | 104 |
| 2) 水溶液中の貴金属カルボン酸の状態観察                        | 104 |
| 4-4-2 結果と考察                                  | 104 |
| 1) TBA-3-MP 水溶液中のカルボン酸銀の状態観察                 | 104 |
| 2) TBA-3-MP 水溶液中における Pd、Ir、Au のカルボン酸の状態観察    | 109 |
| 3) ナノ粒子形成メカニズムに関する考察                         | 112 |
| 4-5 過冷却抑制のメカニズムに関する考察                        | 115 |
| 4-5-1 実験方法                                   | 115 |
| 1) TBA-3-MP 水溶液の溶液構造の温度依存性                   | 115 |
| 2) TBA-3-MP 水溶液中における貴金属カルボン酸の貴金属の XAFS 測定    | 115 |
| 4-5-2 結果と考察                                  | 116 |
| 1) TBA-3-MP 水溶液の溶液構造の温度依存性                   | 116 |
| 2) TBA-3-MP 水溶液中における貴金属カルボン酸の貴金属の XAFS 測定    | 119 |
| 3) 過冷却抑制のメカニズムに関する考察                         | 124 |
| 4) 銀による過冷却抑制効果に関する考察                         | 124 |
| 4-6 TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制            | 125 |
| 4-6-1 実験方法                                   | 125 |
| 4-6-2 結果と考察                                  | 125 |
| 4-7 結言                                       | 127 |
| References                                   | 128 |
| 第5章 総括                                       | 130 |

博士論文概要  
研究業績  
謝辞





# 第 1 章

## 第 1 章 序論

### 1-1 工学的背景

#### 1-1-1 蓄熱材

我が国の原子力、水力、天然ガス、石油、石炭からなる一次エネルギーの半分以上が有効活用されずに排熱として捨てられている。地球温暖化対策として捨てられている未利用熱エネルギーの有効活用は重要である。自動車の排熱、工場の排熱、家庭の排熱など、環境で廃棄される未利用熱エネルギーの有効活用の一環として蓄熱技術が期待されている。

蓄熱技術とはある物質（材料）に熱を蓄えて、時間あるいは空間を越えて蓄えた熱を再利用する技術である。蓄熱技術には、主に顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱の三方式がある。顕熱蓄熱は物質の比熱と温度差を利用して熱を蓄える方式で、家庭用温水器の貯湯タンクの温水が一例である。潜熱蓄熱は、物質の相変化（液体⇄固体）の際の潜熱を利用する方式で、顕熱蓄熱よりも蓄熱密度が高い特徴があり、氷による食品の冷蔵保冷が一例である。化学蓄熱は、可逆的な化学反応に伴う発熱あるいは吸熱を利用する方式で、顕熱蓄熱よりも蓄熱密度が高いことが特徴として挙げられるが、圧力変化を伴う場合が多く、システムが多少複雑になる。

本研究では、蓄熱密度が高く、システムが単純な潜熱蓄熱に注目する。潜熱蓄熱は 1980 年頃から積極的に研究されてきたが、屋外レジャー用の食品保冷やポケットヒーターなど、実際の応用例はそれほど多くはない。

#### 1-1-2 蓄熱材の課題

潜熱蓄熱技術の実用化を妨げる主な理由の 1 つは、過冷却である。過冷却とは、平衡温度以下に冷却されても液相状態が維持される現象であり、蓄熱運転の不安定化や冷却コストの上昇などの問題を引き起こすが、そのメカニズムは判っていない。

代表的な蓄熱材料の 1 つである酢酸ナトリウム三水和物を例に過冷却現象を説明する。これは、平衡温度が 331 K [1-5] であるため、潜熱を取り出してお湯を作る用途に適している。しかしながら、一般的に、酢酸ナトリウム三水和物を自発的に結晶化させるには、253 K 以下に冷却する必要がある。即ち、結晶化させるには 75 K を超える巨大な過冷却が必要である。平衡温度と結晶化温度の差分を過冷却度と呼ぶが、この過冷却度は測定の度に少なからず変動する。更に、水溶液の量、容器の形状や材質、攪拌の有無、降温速度にも影響を受けることが知られている。また、水溶液の種類（溶質、濃度）によっても過冷却度は変化する。即ち、再現性良く安定的に過冷却を解除し、結晶化させることは容易ではない。これが、優れた熱特性を有するにもかかわらず、酢酸ナトリウム三水和物をはじめとする潜熱蓄熱材が産業分野で積極的に利用されてこなかった主要な理由の一つである。

# 第 1 章

## 1-1-3 晶析

過冷却現象は、工学的には晶析技術の対象である。晶析技術は、医薬品、化学物質、食品、先端材料（ナノ材料、バイオ材料、電子デバイスなど）を商業的に生産するさまざまな化学工学分野で利用されているだけでなく、排水や廃棄物から貴重な資源を分離・回収する際にも応用されている。基本的に、晶析とは、液相で結晶を生成し、所望の粒子サイズまたは粒度分布に成長させるための装置および操作方法を設計するエンジニアリングである。過飽和水溶液からのいわゆる不均一核生成など、21 世紀の現代においてもメカニズムが判っていない領域が残されている。

一般的に、ある程度の過冷却を行うと、結晶化が始まる。結晶化が始まるまでに必要な時間や過冷却度も、論理的には解明されておらず、経験的に理解されている。電気刺激や物理刺激など、外部刺激を加えると、結晶化が始まる場合もある [1-3]。結晶化は融解温度や冷却速度など、温度履歴の影響を受けるという報告もあるが、それらは定性的な説明に過ぎない [6-10]。

晶析操作では、初期結晶発生（古典的核生成論における、いわゆる核生成）と、それに続いて結晶成長が起きる。過冷却抑制に対してより重要なのは初期結晶発生である。ここで、初期結晶発生には 2 種類、一次結晶発生（一次核生成）と二次結晶発生（二次核生成）がある。前者は、結晶の存在していない過冷却溶液において最初に結晶が現われる現象であり、後者は一次核が現れた後に、一次核の存在により生起する核生成現象である。過冷却抑制に直接関わるのは前者である。そのため、積極的な過冷却の抑制、過冷却の解除には、一次核生成の理解が不可欠である。

初期結晶発生は液相中から固相が出現する現象であるが、液相を構成する溶媒も溶質も激しく分子運動している。過冷却溶液中では結晶の前駆体と位置付けられる分子の集合体も常に揺らいでいる。古典的核生成論では、この揺らぎにより、前駆体の大きさが臨界核半径を超えると結晶が成長し始めるとされている。本質的に揺らぎに関わる現象であるため、核生成とは確率的現象であると言われている。

確率的現象である核生成について、過冷却中の水溶液中では何が起きているのか、分析的に調べることは容易ではなかった。従って、過去の研究は、一定の過冷却度において核生成が始まるまでの「待ち時間」、あるいは、一定の降温速度において核生成が始まる「過冷却度」の何れかを実験的に測定し、実験結果から統計的に核生成の開始を解釈していた。そのため、系統立った核生成の理論的考察は困難であった。特に、過冷却状態の溶液中で何が起きているのかについては分析的アプローチが難しかった。

蓄熱材には「過冷却の抑制」が求められており、実験結果の理論的解釈から更に一步踏み込んで、積極的な核生成促進を考える必要がある。

# 第 1 章

## 1-1-4 一次核生成の理論

一次核生成は均一核生成と不均一核生成に分類できる。前者は、不純物のない、理想状態における核生成であり、後者はゴミ、ほこりを含む異物や容器壁の影響を受けて起こる核生成である。

溶液をフィルタリングしてゴミ、ほこりを取り除くと、一次核生成が起き難くなることはよく知られている。即ち、ゴミ、ほこりなどの異物は一次核生成に対して明らかに影響を及ぼす。現実問題として、異物の混入を完全に排除することは不可能である。ゆえに計算機科学の世界を別にして実験的あるいは工業的に発生する一次核生成は、不均一核生成である。工業的に蓄熱材を利用するに当たって、ゴミ、ほこりを完全に排除することはできないため、過冷却抑制も不均一核生成として取り扱うべきである。

本研究は非古典的核生成論の範疇と考えられるが、溶液内での分子集合体形成の本質を理解する上で、核生成を伴う古典的核生成論の理解は重要であるため、一通り触れておく必要がある。

古典的核生成論では、結晶の前駆体である分子の集合体を粒子と定義し、粒子 1 個のギブス自由エネルギー $\Delta G$ は、粒子半径を $r(\text{m})$  とすると、次式 (1) の様になる。

$$\Delta G = -4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (1)$$

右辺第 1 項は体積項で、 $\Delta G_v$  とは固相と液相の間の化学ポテンシャル差である。右辺第 2 項は表面積項で、表面エネルギー $\sigma (\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$  の寄与である。 $\Delta G$  が極大となる時の半径を臨界核半径と呼ぶ。

熱揺らぎにより、たまたま粒子の半径 $r$ が臨界核半径 $r_c$ を超えると、その粒子は揺らぎを伴いながらも自由エネルギーが減少する方向に成長し始める。即ち、粒子の半径が $r_c$ を超えると均一核生成が起きる。熱揺らぎは秩序がないため、粒子がいつ臨界核半径を超えるか、つまりいつ核生成が起きるかの予測はできない。

一方、不均一核生成は均一核生成よりも発生確率が高い。それは、ゴミ、ほこりなどの異物や容器壁の上に核が形成することで、表面エネルギーが安定化するためである。なお、不均一核生成も、揺らぎが発生源であるという点では均一核生成と同じである。

古典的核生成論では、揺らぎにより、原子や分子が一つずつ積み上がりながら結晶核粒子が次第に大きくなり、臨界核半径を超えると成長が進むと考えられている。これに対し、近年、前駆体経由の核生成や、クラスターの凝集による臨界核の存在しない核生成など、非古典的核生成論が提案されている [11-20]。

その結果、現在、核生成と前駆体のかかわりは、世界的に活発に研究されている。古典的核生成論と非古典的核生成論では、初期結晶発生の概念が大きく異なっており、詳細に研究する必要がある。そのための 1 つの手法として、水溶液中の構造変化を観察する実験手法が有効と考えられる。

## 第 1 章

### 1-1-5 過冷却水溶液中のクラスター挙動に関する既往研究

1969 年、Mullin and Leci (1969) [21] は、クエン酸の過飽和溶液における溶質クラスターの形成を実証する試みを報告した。彼らは、過飽和溶液で観察された濃度勾配が溶質クラスターの存在の肯定的な証拠であると主張した。Allen ら (1972) [22] は、スクロース溶液の濃度勾配は十分に濃度が高い場合に形成される “溶質-水” の凝集体が主な原因であり、それらは  $H^+$  と  $OH^-$  によって安定化されていることを示唆した。Cussler (1980) [23] は、拡散係数は通常の活量補正の平方根によって変化し、拡散は単一分子の動きだけでなく、分子またはクラスターの集団の動きによっても起こると予測している。Larson and Garside (1986) [24] は、その存在が過飽和水溶液の濃度勾配を引き起こす溶質クラスターのサイズと、溶質クラスター中の分子数を具体的に推定しようとした。Chang and Myerson (1987) [25] は、過飽和溶液の拡散係数は溶液の「年齢」とともに変化し、溶液の調製方法と温度履歴も拡散係数に影響を与える可能性があることを報告した。Azuma ら (1989) [26] は、光散乱法によりリゾチーム水溶液のクラスター化現象を分析した。彼らはまた、拡散係数と粘度の両方から決定される溶質粒子サイズに基づいて、バルク過飽和溶液中における溶質クラスターの存在を主張し、クラスターの成長は、クラスターの表面移動過程によって主に制御されることを報告した。Myerson ら (1990) [27] は、溶液の「年齢」の関数として、Gouy 干渉法でグリシンの過飽和水溶液の拡散係数を測定し、クラスターの進化と時間依存拡散係数の計算方法を開発した。Ohgaki ら (1991) [19,20] および他の研究者 [28-39] は、過飽和水溶液中に溶質クラスターが存在し、その挙動が結晶化現象に大きな影響を与えることを報告し、クラスターの凝集から結晶生成へ至るモデルを提案した。近年、Matsushita ら (2015) [40] は、マイクロ秒の時間分解能を有する高精度 X 線観察法を使用して、過飽和酢酸ナトリウム水溶液中に凝集した溶質クラスターからなる個々のイオンネットワークドメイン (IND) の動的な動きを観察した。そして、IND にはフェムト-ニュートンの異方性力場があり、それは  $25 \mu s$  時間スケールでのオングストロームオーダーの IND の緩和プロセスに対応することを発見した。その他にも、過飽和溶液を直接、電子顕微鏡視野で観察する [41,42] など、この分野の研究が近年、大きく発展している。

### 1-2 過冷却の抑制に関するこれまでの取り組み

#### 1-2-1 特許

蓄熱材の歴史は古く、過冷却の抑制に関しては 1980 年代から特許が出されている。出願例を **Table 1-1** に示す。過冷却を解除するためのトリガーとして、電極を用いた電氣的な刺激を利用する特許、ペルチェ素子による局所冷却を利用する特許、金属板の変形による圧力及び種晶を利用する特許、物理的な圧力を利用する特許、種晶を投入する特許、針などの異物により新生界面に接触させる特許、などがある。出願人には自動車メーカー、家電メーカー、空調メーカー、材料メーカーなどがあり、応用製品は自動車の空調やエンジン暖機、ビルや工場の空調、床暖房などである。

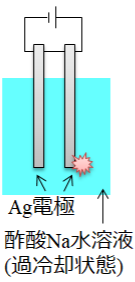
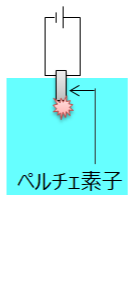
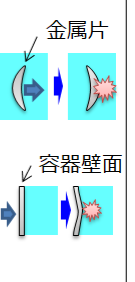
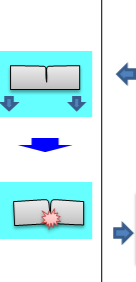

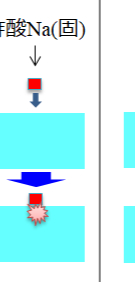
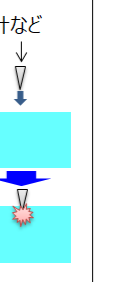
# 第1章

特許件数は多いものの、確実に過冷却を解除できるものは種晶投入以外にはなく、実用化されているものも見当たらない。種晶投入は確実に過冷却解除が可能であるが工業的利用には適していない。約40年の歴史があるが、過冷却現象は、未だに高い障害として、潜熱蓄熱材の実用化を阻んでいるのが実態である。

出願された潜熱蓄熱技術で対象とされた材料としては、パラフィンの他、テトラヒドロフラン・ヒドレートなどの包接水和物、酢酸ナトリウムや硫酸ナトリウムなどの水和物、エリスリトールなどの糖類がある。

**Table 1-1**

過冷却の抑制・解除に関する特許出願例

| 発核方法       | 電極   | ペルチエ素子   | 金属板の変形   |  | 圧力付加  | 種結晶投入  | 新生界面   |
|------------|--|--|--|--|---|--|--|
| 機構例        |  |  |  |  |  |  |  |
| トリガ        | 電場   | 冷却   | 種+圧力   | 種結晶  | 圧力  | 種結晶  | 異物接触   |
| 主な出願人(出願年) | 家電メーカー(1987, 2012)<br>自動車メーカー(1994, 96)<br>樹脂メーカー(2002)                            | 家電メーカー(1988)<br>空調メーカー(1989)<br>研究機関(2004)   | 家電メーカー(1989-90)<br>自動車メーカー(2005-08)  | 機器メーカー(2013)   | 自動車メーカー(2005)<br>自動車メーカー(2008)  | 家電メーカー(1987)<br>樹脂メーカー(2000)<br>機器メーカー(2012)   | 家電メーカー(1985)<br>自動車メーカー(2006)  |

## 1-2-2 論文

### 1) 蓄熱材料と過冷却度

蓄熱材料の過冷却を解除する核生成トリガーに関する Review が Beupere ら(2018) [43] によってまとめられている。Beupere ら[43] は、蓄熱材などの相変化材料にとって、過冷却現象は、結晶化のタイミングが予測できないため、望ましくない特性であり、意図的に結晶化を引き起こすトリガーデバイスが必要不可欠であるとして調査・分類している。それらは、パッシブ（過冷却の低減）またはアクティブ（オンデマンドでの結晶化のトリガー）デバイスの2つのカテゴリに分類される。

本節では、まず、各種の蓄熱材の熱物性と過冷却度の概要を述べる。Table 1-2~1-3 はそれぞれ、糖アルコール系および水和塩系の蓄熱材の熱物性と過冷却度の関係を示す。こ

## 第 1 章

これらの材料の多くは、一般的な建物や自動車の用途に必要な温度域に平衡温度を持ち、潜熱が 150 J/g を超えており、過冷却を有する。

**Table 1-2** に示す糖アルコール系 ( $C_nH_{2n+2}O_n$ ) はアルドースやケトースのカルボニル基が還元されて生成する糖の一種である。平衡温度が高く、密度が高いために単位体積当たりの潜熱量も大きい。分子内に有する複数の OH 基によって分子間水素結合する為、粘性が高く、ガラス状になる。高粘度ゆえに拡散が制限されており、固相転移を引き起こすのに十分な大きさの核形成が起こり難い。そのため、一般的に過冷却度が大きく、100 K に達するものもある。したがって、過冷却解除トリガーが必要である。

**Table 1-2**

代表的な糖アルコール系蓄熱材の熱物性と過冷却度

| 物質名 (分子式)                   | 平衡温度 (K) | 融解潜熱 (J/g) | 過冷却度 (K) | 冷却速度 (K/min) | サンプル重量 (mg) | Ref.    |
|-----------------------------|----------|------------|----------|--------------|-------------|---------|
| キシトール ( $C_5H_{12}O_5$ )    | 365      | 249        | 70       | 0.5          | 2000        | [44]    |
| アドニトール ( $C_5H_{12}O_5$ )   | 375      | 220        | 26       | 5            | 5-10        | [45]    |
| d-アラビトール ( $C_5H_{12}O_5$ ) | 376      | 255        | 28       | 5            | 5-10        | [45]    |
| エリスリトール ( $C_4H_{10}O_4$ )  | 391      | 336        | 100      | 0.5          | 0.03-20     | [46]    |
| マンニトール ( $C_6H_{14}O_6$ )   | 439      | 316        | 62       | 10           | N/A         | [47,48] |
| ガラクトール ( $C_6H_{14}O_6$ )   | 460      | 357        | 57       | 10           | N/A         | [48]    |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

**Table1-3** に示す水和塩系は、室温に近い 270-400 K の平衡温度を持ち、安価なため蓄熱材として注目されているが、多くは過冷却の課題があり、最大で 90 K に達する。また、過冷却に加えて、相分離による潜熱量低下の問題がある。ここでいう相分離とは凝固・融解サイクルを繰り返す間に比重の高い固相成分が沈降することであり、凝固時に結晶が適切な水和数を確保できず、潜熱量が低下する。

**Table 1-2~1-3** に示すように、潜熱量が大きく、平衡温度が室温に近い蓄熱材料の大半は過冷却度が大きく、過冷却解除法に課題を有する。

一方で、結晶化に伴う熱エネルギーを利用する用途において、断熱材を必要とせずに潜熱を蓄熱材に長時間保存できるのは過冷却現象のメリットでもある。この特性を利用するためには、蓄熱材料は平衡温度を下回っても過冷却状態を安定に維持する必要がある。

**Table 1-4** に示すのは、この用途に適した特性を持つ蓄熱材料の一部である。

# 第 1 章

**Table 1-3**

代表的な水和塩系蓄熱材の熱物性と過冷却度

| 分子式   | 平衡<br>温度<br>(K) | 融解潜熱<br>(J/g) | 過冷却度<br>(K) | 冷却<br>速度<br>(K/min) | サンプ<br>ル重量<br>(mg) | Ref.    |
|---|-----------------|---------------|-------------|---------------------|--------------------|---------|
| LiClO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O                               | 281             | 253           | 6           | N/A                 | N/A                | [49,50] |
| LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O                                | 302             | 231           | 40          | 10                  | 10-15              | [51,52] |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                 | 305             | 186           | 20          | N/A                 | 80000              | [51,52] |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O                | 308             | 280           | 20          | N/A                 | 80000              | [51,52] |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O    | 321             | 201           | 65          | N/A                 | N/A                | [51]    |
| CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O                             | 331             | 226           | 90          | 0.2                 | 12                 | [51,53] |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O                 | 338             | 190           | 30          | N/A                 | 50000              | [54,55] |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 361             | 219           | 27          | N/A                 | 85                 | [56,57] |
| LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O                               | 369             | 311           | 14          | 2                   | 33.8               | [58]    |
| LiOH·H <sub>2</sub> O   | 381             | 350           | 8.4         | 2                   | 30                 | [58]    |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

**Table 1-4**

293 K 付近において過冷却状態で安定である蓄熱材

| タイプ    | 分子式  | 平衡温度<br>(K) | 融解潜熱<br>(J/g) | 過冷却度<br>(K) | Ref.    |
|--------|--|-------------|---------------|-------------|---------|
| 水和塩    | KF·4H <sub>2</sub> O   | 291.5       | 231           | 33          | [51,53] |
|        | LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O                             | 302         | 231           | 40          | [51,59] |
|        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O              | 305         | 186           | 20          | [51,52] |
|        | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O             | 308         | 280           | 20          | [51,52] |
|        | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 321         | 201           | 65          | [51]    |
|        | CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O                          | 331         | 226           | 90          | [51,53] |
| 糖アルコール | d-スレイトル (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )         | 359         | 219           | 64          | [60]    |
|        | キシトール (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> )           | 365         | 249           | 70          | [44]    |
|        | エリスリトール (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )         | 391         | 336           | 100         | [46]    |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

## 2) 過冷却解除トリガー

これまで述べたように、過冷却現象は、冷熱用途ではデメリットでしかないが、温熱用途ではメリットとして利用できる場合があり、過冷却の維持と解除の両方を制御する必要がある。結晶化とそれに伴う熱放出のタイミングは過冷却解除トリガーによって制御できるため、様々な方法が研究されている。最終的な目標は、アプリケーションごとに最適な平衡温度と過冷却特性を有する蓄熱材料と過冷却解除トリガー技術の組み合わせを見つけることである。

### 2)-1 過冷却溶液との表面接触

#### 2)-1-1 種晶

種晶は、同じ材料から成る安定した固体結晶を供給することにより、過冷却溶液の核生成を引き起こす最も簡単な方法である。種晶の周囲で固相変化することにより、安定性が向上し、結晶化熱が放出されるため、周囲の過冷却融液はこの種晶の周囲で急速に固相変化する。種晶による過冷却解除は、再現性が高く、効果的に熱放出するため、研究が比較的容易である。

種晶による過冷却解除トリガーの主な問題は、結晶化熱により種晶自体が融解してしまうことである。液相から固相転移（結晶化）した際に密度が上昇（体積が低減）する材料については、局所的に非常に高い圧力を加えることによりその部位の平衡温度を上げることで解決できる。圧力と核形成温度の関係は、式 (2) のように、クラペイロン式で表される。

$$\Delta T_m|_p / \Delta P = T_m|_{p=0} \Delta v / \Delta H \quad (2)$$

ここで、左辺の  $\Delta T_m|_p$  は圧力を  $\Delta P$  増加させた場合の平衡温度上昇、 $T_m|_{p=0}$  は大気圧下の結晶の平衡温度、 $\Delta v$  は相変化による体積変化、 $\Delta H$  は潜熱である。式 (2) に示す通り、 $\Delta v$  が正（固相転移により体積が低減する）であれば、圧力の急激な増加は、材料の平衡温度の増大をもたらす。ただし、この式は水和塩の挙動のみを表すものではない。水和塩に対しては、式 (3) のような Simon-Glatzel の式で置き換えることができる。

$$\Delta T_m|_p / \Delta P = (T_m|_{p=0})^c / ac T_m^{c-1} \quad (3)$$

ここで、 $a$ (次元 Pa) と  $c$ (無次元) はフィッティング係数で、いくつかの塩の水和物について Barrett ら(1988) [48] によって決定された。 $\Delta T_m|_p$  は圧力を  $\Delta P$  増加させた場合の平衡温度上昇、 $T_m|_{p=0}$  は大気圧下の水和塩結晶の平衡温度である。既知の硬さを持つ 2 つの部品の間には結晶を挟み、圧力と融解温度の関係を調べた結果、ほとんどの材料は、高圧をかけると平衡温度が上昇することが判っている。



## 第 1 章

この方法は、市販の再利用可能なヒートパック（いわゆるエコ懐炉）など、多数のアプリケーションで使用されている。ヒートパック（エコ懐炉）の過冷却解除トリガーはあらかじめスリットを設けた金属片である。スリットの接触部に蓄熱材の固体結晶を簡単に高圧下で捕捉することができる。捕捉された固体結晶は圧力により平衡温度が上昇しているため、ヒートパックを再利用するための加熱融解過程を経ても、固体として残留する。灯油缶の蓋を反転させる様に金属片を曲げることにより、スリットの接触部に捕捉した蓄熱材の固体結晶を過冷却液体中に放出し、種晶として機能させて過冷却を解除することができる。

### 2)-1-2 過冷却抑制剤

種晶の別の方法は、蓄熱材とは異なる材料の粒子を使用することである。この材料は、蓄熱材が溶融したときに固相を維持するために、より高い平衡温度を持っている必要がある。冷却時には材料は不均一核生成の足場として機能する。過冷却抑制剤に関する研究は、近年、特に関心を集めている。

糖アルコールや水和塩などの過冷却が大きい（少なくとも 10 K 以上）蓄熱材とそれらの過冷却抑制剤のリストを **Table 1-5** に示す。

様々な水和塩に対する過冷却抑制剤の添加量（重量パーセント）と過冷却抑制効果の関係を調べた結果、過冷却を 90%以上削減するために必要な過冷却抑制剤の平均重量パーセントは約 1wt%であった。

結論として、**Table 1-5** の通り、多くの過冷却抑制剤が有効である。いくつかは他の蓄熱材にも有効であり、対象とする蓄熱材によって信頼性が変わる。また、過冷却抑制効果は、過冷却抑制剤の添加量に依存し、1 wt%程度の中間濃度が最も効果的であると思われる。

Table 1-5

代表的な蓄熱材に対する各種過冷却抑制剤の添加量と効果

| 蓄熱材  | 過冷却抑制剤   | 添加量   | 過冷却度<br>減少率 | Ref. |      |
|--|--|---|-------------|------|------|
|  |  | wt%   | (%)         |      |      |
| LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O                             | Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 0.1   | 87.0        | [61] |      |
|  |  | 1   | 89.0        | [61] |      |
|  |  | 5   | 90.0        | [61] |      |
|  | Zn <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>                    | 0.5   | 67.0        | [61] |      |
|  |  | 2.2   | 77.0        | [61] |      |
|  |  | 4.2   | 84.0        | [61] |      |
| NaCH <sub>3</sub> COO·3H <sub>2</sub> O                          | 8% KCl + αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100nm)                                     | 2   | 68.2        | [62] |      |
|  |  | AlN (50 nm)   | 3           | 85.9 | [63] |
|  |  | 4   | 94.1        | [63] |      |
|  | KCl  | 2   | 67.5        | [62] |      |
|  |  | 6   | 89.0        | [62] |      |
|  |  | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                    | 1           | 95.0 | [64] |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O             | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O                    | 0.5   | 90.3        | [65] |      |
|  |  | 1   | 96.7        | [64] |      |
|  |  | Al (8.5-20 μm)  | 3.7         | 67.5 | [64] |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O              | C (1.5-6.7 μm)   | 3.7   | 97.5        | [64] |      |
|  |  | Cu (1.5-2.5 μm)   | 3.7         | 96.3 | [64] |
|  |  | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 2.9         | 62.5 | [64] |
|  |  | TiO <sub>2</sub> (2-200 μm)                                       | 3.7         | 97.5 | [64] |
|  |  | C   | 0.05        | 81.6 | [66] |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O                    | 1.9   | 78.8        | [64] |      |
|  |  | 0.02  | 97.8        | [66] |      |
|  |  | C (1.5-6.7 μm)  | 3           | 72.5 | [64] |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>                    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 2   | 75.0        | [64] |      |
|  |  | SrSO <sub>4</sub>   | 5           | 95.0 | [64] |
|  |  | 2,3-Norbornanedicarboxylic Acid                                   | 1           | 57.3 | [67] |
| C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>                               | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> CaO <sub>4</sub>                                      | 1   | 64.5        | [67] |      |
|  |  | Calcium salt of trimesic acid                                     | 1           | 52.7 | [67] |
|  |  | Nano AlN (50 nm)  | 3           | 76.0 | [68] |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

## 2)-2 電気的手法

電気的手法とは、蓄熱材中に電極を浸漬し、電気的な刺激を印加して過冷却を解除する手法である。さまざまな電極材料と核生成率の関係を **Table 1-6** に示す。最も効果的な電極は、銅、銀、金、およびアルミニウムである。蓄熱材の体積も考慮する必要がある。最初の研究は水滴など少量で行っても、不均一核生成が起きる可能性があるため、最終的には大きな体積で調査する必要がある。

**Table 1-6**

電極材料と核生成率

| 蓄熱材   | 電極材料 (核生成率%)   | Ref. |
|---|--|------|
| Water   | Pt (50%) > Ti (37%)                                      | [69] |
| Water   | Cu = Al (100%) > Ag (60%) > Au (31%) > Pt (10%) > C (0%) | [70] |
| C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BrN                 | Cu (100%) > Au (30%) > Fe (45%) > Ni = Al (0%)           | [71] |
| CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O             | Cu (10%) > Al = Au (0%)                                  | [71] |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O | Au (40%) > Al (30%) > Cu (10%)                           | [71] |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

電気的手法による過冷却解除効果について、これまでの研究結果を **Table 1-7** に示す。核形成に必要な電気エネルギーは、サンプル量が増えるに従って減少する。

電気的手法を用いて過冷却を解除するメカニズムについては、統一的な見解が得られておらず、対象とする蓄熱材料ごとに条件を最適化している段階である。

Table 1-7

電気的手法による過冷却解除効果

| 電流    | 電圧<br>(V) | 電極材料   | 蓄熱材<br>体積<br>(mm <sup>3</sup> ) | 蓄熱材料  | 過冷却度<br>減少率<br>(%) | Ref. |
|-------|-----------|--|---------------------------------|---|--------------------|------|
| DC    | 0-30000   | Cr / (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> , (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ,<br>(C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) <sub>n</sub> | 4-8                             | H <sub>2</sub> O                              | 60                 | [72] |
| DC    | 0-8000    | Pt (covered with vaseline,<br>silicone oil, paraffin oil,<br>paraffin wax, naphthalene,<br>phloroglucionol dihydrate,<br>dodecane)   | N / A                           | H <sub>2</sub> O                              | 75                 | [73] |
| DC    | 0-30000   | Cu   | 5-10                            | H <sub>2</sub> O                              | 83                 | [74] |
| DC    | 0-30000   | Cu-Zn  | 35-50                           | H <sub>2</sub> O                              | 50                 | [75] |
| DC    | 0-8000    | W  | N / A                           | H <sub>2</sub> O                              | 100                | [76] |
| DC    | 0-1000    | Mg, Al, Ti, Zr, Co, Ni,<br>Cu, Ag, Pt, Au  | 105                             | H <sub>2</sub> O                              | 100                | [69] |
| AC/DC | 0-1000    | Pt, Ti   | 105                             | H <sub>2</sub> O                              | 83                 | [77] |
| DC    | 0 - 50    | Ag, Al, Au, C, Cu, Pt  | 4000                            | H <sub>2</sub> O                              | 60                 | [70] |
| DC    | 0 - 20    | Cu, Al, Ni, Fe, Au   | 3000                            | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BrN           | 100                | [71] |
| AC/DC | (-2) - 1  | Cu-amalgam   | N / A                           | CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O       | 89                 | [78] |
| N / A | 0 - 0.5   | Ag, Pt   | N / A                           | CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O       | 42                 | [79] |
| DC    | 0 - 1.5   | Cu   | 3500                            | CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O       | N / A              | [80] |
| DC    | 0-1000    | Ag   | 7250                            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | 54                 | [81] |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

## 2)-3 機械的手法

### 2)-3-1 動的高圧力

動的高圧力とは、例えば、材料を徐冷しながら、ハンマーを一定のエネルギーで落とす方法が該当する。Young ら [82,83] は、これを繰り返しながら、結晶化するまでに必要な過冷却度を調べた。衝撃強度が大きい程、過冷却度は低減した。衝撃エネルギーが低い 0.005 J の場合は過冷却度が 50 % 以上低減し、0.01 J の場合は 85 %、0.05 J の場合は 100 % 近く低減した。その他、様々な蓄熱材料について、機械的な衝撃や圧力による過冷却の低減効果が観察されている [84-90]。

## 第 1 章

また、動的圧力によって過冷却を解除するトリガーとして、キャビテーションが知られているが、そのメカニズムは完全には判っていない。キャビテーションでは、気泡の崩壊により局所的に高圧が発生する。Young ら [82,83] の実験のように圧力変動が核生成に寄与する可能性があるが、Chalmers [91] は、以下の現象が起こり得ると提示しており、詳細な研究が必要である。

- 1) バブル崩壊後に生成した高圧により平衡温度が上昇し、均一核生成が起こる。
- 2) キャビテーション効果に伴う蒸発により、泡の表面の圧力が非常に低くなり、温度が低下して均一核生成が起こる。

**Table 1-8** には、超音波照射による様々な蓄熱材料（水、水和塩、糖アルコールなど）の過冷却解除効果を示す。

**Table 1-8**

超音波照射による過冷却解除効果

| 超音波出力<br>(W)           | 超音波<br>周波数<br>(kHz) | 照射<br>時間<br>(s) | 蓄熱材料   | 蓄熱材<br>体積<br>( $\times 10^3 \text{mm}^3$ ) | 過冷却度<br>減少率<br>(%) | Ref. |
|------------------------|---------------------|-----------------|--|--|--------------------|------|
| 0.13 W/cm <sup>2</sup> | 0-1000              | N / A           | H <sub>2</sub> O                                     | 1  | 30                 | [92] |
| N / A                  | 27                  | 0.022           | H <sub>2</sub> O                                     | 10   | 56                 | [93] |
| 40                     | 36                  | 1               | H <sub>2</sub> O                                     | 3  | 62                 | [94] |
| 100                    | 39                  | 5               | H <sub>2</sub> O                                     | 3600                                       | 70                 | [95] |
| 180                    | 20                  | 4000            | H <sub>2</sub> O                                     | 100  | 71                 | [96] |
| 100                    | 20                  | N / A           | H <sub>2</sub> O                                     | 8  | 85                 | [53] |
| N / A                  | 20                  | 4000            | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                       | 200  | 30                 | [97] |
| 50                     | 20                  | 60              | CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O              | 17   | 89                 | [1]  |
| 50                     | 20                  | 90              | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O | 50   | 100                | [97] |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

2)-3-2 攪拌

攪拌による過冷却抑制のメカニズムはよく判っていない。水和塩の過冷却抑制に有効との Mullin (1961) [98,99] らの報告もある。Mullin (1961) [98,99] らは、攪拌による過冷却抑制について、Table 1-9 に挙げた「攪拌による拡散効果」と「剪断力等による摩耗効果」が競合している可能性を指摘した。競合の結果、攪拌速度と核生成確率および過冷却度の関係性は、Fig. 1-1 のように模式的に示すことができる。

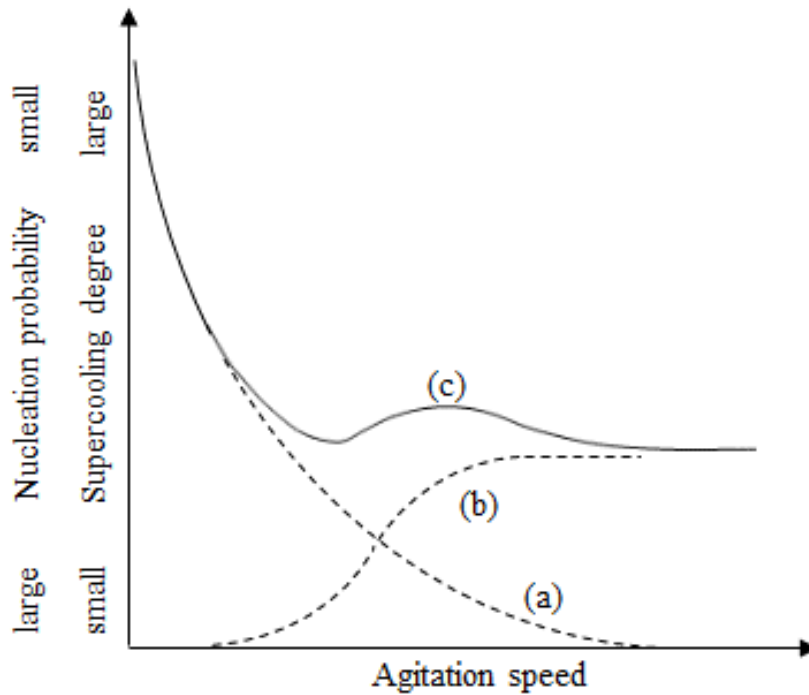
- ①無攪拌の状態においては、過冷却が大きい
- ②低速攪拌で核生成確率が低い状態においては、過冷却が大きくなると結晶化しない
- ③高速攪拌で核生成確率が高い状態においては、小さな過冷却でも結晶化する

攪拌の効果については未解明の事項も多く、更なる研究の進展を要する。

Table 1-9

攪拌と核生成確率

| 攪拌速度 | 核生成確率                                    |
|------|--|
| 低    | 攪拌により液相を構成する溶質・溶媒分子の衝突頻度が上がり、一次核生成の確率が向上 |
| 中    | 摩耗効果により、一次核生成の確率が低下                      |
| 高    | 一次核の破碎による二次核生成により、核生成の確率が向上              |



**Fig. 1-1.** Image of agitation effect on the supercooling degree. (a) diffusion effect, (b) attrition effect, (c) combined agitation effect, which is almost the sum of (a) and (b). Adapted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

#### 2)-4 過冷却解除トリガーのまとめ

Table 1-10 に示す通り、いくつかの手法は成熟期を迎えている。過冷却抑制剤は最も効果的な解決策である。添加するだけであり、特別なデバイスが不要なため安価であり、再現性があるため、この方法への関心は近年高まっている。しかしながら、材料が十分に低い温度に達すると不均一核生成が開始されるため、この技術を使ってオンデマンドで熱を供給することはできない。

電気的手法または機械的手法については、アプリケーションの不足が指摘されており、産業応用には至っていない。これは、確実に過冷却を解除できる信頼性が高い条件が見付かっていないことが原因である。両技術によって核生成がどのように引き起こされるかを理解し、信頼性の高いデバイスを開発するためには、さらなる研究が必要である。

過冷却抑制剤の効果は原理が明らかであり、最も信頼性が高い。よって、オンデマンドでの熱供給が必要ではない用途には極めて有効である。しかしながら、対象の蓄熱材が極めて特殊な結晶構造を有するケースがある。一例として、クラスレートハイドレートが挙げられる。ゲスト分子と呼ばれる物質の周囲を複数の水分子が取り囲んで籠構造を作る結晶構造である。大きさの異なる複数の籠構造から構成される複雑な結晶構造であるため、類似構造の結晶性物質を過冷却抑制剤として適用するのが容易ではない。

**Table 1-10**

過冷却解除トリガー手法のまとめ

| 手法     | 放熱制御 | 過冷却度減少率が 90%以上になる最適条件  | 制限事項                                 |
|--------|------|--|--------------------------------------|
| 種晶     | ○    | 最も再現性のある手法   | 結晶化熱による種晶溶解は回避すべき                    |
| 過冷却抑制剤 | ×    | 添加重量 1 wt%<br>最も有効: Sr(OH) <sub>2</sub> ,<br>Mg(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> , SrCO <sub>3</sub> ,<br>CaO, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 放熱制御不可                               |
| 電気     | ○    | 銅 [70,71] 又は銀 [70] の電極<br><br>直流 [69,71,77]  | ・電圧は体積に依存<br>・電極が不均一核生成サイトとして機能する可能性 |
| 機械的衝撃  | ○    | 0.015 J を超える衝撃力 [82,83]  |                                      |
| 超音波    | ○    | 周波数 20 kHz [100]<br>周波数 1.0 MHz [101]<br>浸漬プローブ使用 [92,100]<br>材料を周囲の空気から遮断 [92]  | 浸漬プローブが不均一核生成サイトとして機能する可能性           |
| 攪拌     | ○    | 速い攪拌速度 [99]  | 剪断力等による摩耗効果は回避すべき                    |

Reprinted from [43], Copyright 2018, with permission from Elsevier.

### 1-3 過冷却の制御に関する現状と本研究の目的

1-2-2 の 1) で述べた通り、過冷却現象は材料によって程度に大小があり、一律ではない。過冷却に材料差がある理由も明確には判っていない。過冷却の抑制・解除が難しいのは、そもそも過冷却水溶液中では何がおきているのか、何を制御すれば過冷却を抑制・解除できるのか、パラメータが不明であるためと考えられる。

経験則や対症療法から脱却して過冷却を抑制・解除するためには、過冷却水溶液中の構造を解明し、過冷却の大きい材料と小さい材料では何が違うのかを明らかにする必要がある。その上で過冷却現象の本質を理解し、メカニズムに基づいて過冷却を抑制・解除する必要がある。

更には、アカデミックな視点に留まらず、産業的な視点も含めてコスト、再現性に優れた過冷却抑制・解除方法が望まれる。

本研究では、過冷却水溶液中の構造を観察することにより水溶液内部から過冷却現象を



## 第 1 章

解明し、メカニズムに基づく過冷却の抑制を試みた。過冷却水溶液中の構造観察には凍結切断レプリカ法を用いた。対象とする蓄熱材には、クラスレートハイドレート系蓄熱材を選んだ。これは、結晶構造が特殊なために類似構造の結晶性物質を過冷却抑制剤として適用するのが容易ではない蓄熱材の一つである。

### 1-4 本論文の構成

過冷却を制御するためには、過冷却水溶液の結晶化現象をより正確に理解することが重要であると考え、凍結切断レプリカ法による電子顕微鏡視野での溶液構造の観察を基軸に過冷却現象を考察し、過冷却抑制を検討した。

第 2 章では、まず、2-2 で凍結切断レプリカ法について述べる。2-3 では凍結切断レプリカ法における急速凍結操作でサンプル水溶液が結晶化していないか検証した結果を述べる。次に、2-4 では、極めて過冷却が大きい蓄冷材として知られている酢酸ナトリウムについて過冷却水溶液の溶液構造観察結果を述べる。そして、2-5 では、冷房用蓄冷材として期待されるテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) セミクラスレートハイドレートについて紹介し、圧力を利用した核生成の可能性についても述べる。更に 2-6 では、TBAB 過冷却水溶液の溶液構造観察結果を述べる。

第 3 章では、TBAB 水溶液の溶液構造とメモリー効果について述べる。まず、3-2 では、凍結切断レプリカ法によるメモリー効果の検証結果を述べる。更に、メモリー効果を多角的に分析し、3-3 では、熱分析法、3-4 では、X 線散乱法、によりメモリー効果を検証した結果を述べる。

第 4 章では、カルボン酸四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制について述べる。まず、4-2 では、テトラブチル-3-メチルペンタノエート (TBA-3-MP) セミクラスレートハイドレートおよびテトラブチル-2-エチルブチレート (TBA-2-EB) セミクラスレートハイドレートの熱力学的性質と結晶構造について述べる。4-3 では各種金属のカルボン酸による TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制について述べる。4-4 では、TBA-3-MP 水溶液中の貴金属カルボン酸の存在状態について述べる。4-5 では、過冷却抑制のメカニズムに関する考察を述べる。4-6 では、TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制について述べる。

**References**

- [1] K. Seo, S. Suzuki, T. Kinoshita, I. Hirasawa, Effect of ultrasonic irradiation on the crystallization of sodium acetate trihydrate utilized as heat storage material, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 1013–1016.
- [2] M.A. Rogerson, S.S.S. Cardoso, Solidification in heat packs: I nucleation rate, *AIChE. J.* 49 (2003) 505–515.
- [3] M.A. Rogerson, S.S.S. Cardoso, Solidification in heat packs: III metallic trigger, *AIChE. J.* 49 (2003) 522–529.
- [4] M. Dannemand, J.M. Schultz, S. Furbo, Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate trihydrate, *Appl. Therm. Eng.* 91 (2015) 671–678.
- [5] J.B. Johansen, M. Dannemand, W. Kong, Jianhua Fan, J. Dragsted, S. Furbo, Thermal conductivity enhancement of sodium acetate trihydrate by adding graphite powder and the effect on stability of supercooling, *Energy Proc.* 70 (2015) 249–256.
- [6] A. Gholaminejad, R. Hosseini, A study of water supercooling, *J. Electron. Cooling Therm. Contr.* (2013) 1–6.
- [7] D. Auerbach, Supercooling and the Mpemba effect: when hot water freezes quicker than cold, *Am. J. Phys.* 63 (1995) 882–885.
- [8] D. Clause, F. Babin, M. Broto, M. Aguerd, M. Clause, Kinetics of ice nucleation in aqueous emulsions, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4030–4034.
- [9] D.R. MacFarlane, R.K. Kadiyala, C.A. Angel, Direct observation of time temperature-transformation curves for crystallization of ice from solutions by a homogeneous mechanism, *J. Phys. Chem.* 87 (1982) 1094–1095.
- [10] D.R. MacFarlane, R.K. Kadiyala, C.A. Angel, Homogeneous nucleation and growth of ice from solutions. TTT curves, the nucleation rate, and the stable glass criterion, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3921–3927.
- [11] E.M. Pouget, P.H. Bomans, J.A. C.M. Goos, P.M. Frederik, G.d. With, N.A. Sommerdijk, The Initial Stages of Template-Controlled CaCO<sub>3</sub> Formation Revealed by Cryo-TEM, *Science* 323 (2009) 1455-1458.
- [12] A. Dey, P.H.H. Bomans, F.A. Müller, J. Will, P.M. Frederik, G.D. With, N.A.J.M. Sommerdijk, The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization, *Nature Mater.* 9 (2010) 1010-1014.
- [13] D. Gebauer, How Can Additives Control the Early Stages of Mineralisation? *Minerals* 8, (2018) 179.
- [14] K. Henzler, E.O. Henzler, M. Fetisov, M.D. Galib, B.A. Baer, C.B. Legg, M. Jacinta, S. Xto, J.L. Pin, G.K. Fulton, N. Schenter, J. I. Govind, C.J. Siepmann, T. Mundy, J.J. Huthwelker, D. Yoreo, Supersaturated calcium carbonate solutions are classical, *Sci. Adv.* 4, (2018) eaao6283-1–11.

- [15] Y. Mikhlin, A. Karacharov, M. Likhatski, T. Podlipskayab, I. Zizakc, Direct observation of liquid pre-crystallization intermediates during the reduction of aqueous tetrachloroaurate by sulfide ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 4538-4543.
- [16] M. Jehannin, A. Rao, H. Cölfen, *New Horizons of Nonclassical Crystallization*, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 10120–10136.
- [17] F.C. Meldrum, R.P. Sear, Now You See Them, *Science* 322 (2008) 1802-1803.
- [18] M. Sleutel, A.E.S.V. Driessche, Role of clusters in nonclassical nucleation and growth of protein crystals, *PNAS*. 111 (2014) E546-E553.
- [19] K. Ohgaki, Y. Makihara, M. Morishita, M. Ueda, N. Hirokawa, Solute clusters in aqueous citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 3283–3287.
- [20] K. Ohgaki, N. Hirokawa, M. Ueda, Heterogeneity in aqueous solutions: electron microscopy of citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1991) 1819–1823.
- [21] J.W. Mullin, C.L. Leci, Evidence of molecular cluster formation in supersaturated solutions of citric acid, *Phil. Mag.* 19 (1969) 1075–1077.
- [22] A.T. Allen, M.P. McDonald, W.M. Nicol, R.M. Wood, Athermal concentration gradients in supersaturated solutions of sucrose, *Nat. Phys. Sci.* 235 (1972) 36–37.
- [23] E.L. Cussler, Cluster diffusion in liquids, *AIChE J.* 26 (1980) 43–51.
- [24] M.A. Larson, J. Garside, Solute clustering in supersaturated solutions, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 1285–1289.
- [25] Y.C. Chang, A.S. Myerson, Cluster diffusion in metastable solutions, *AIChE J.* 33 (1987) 697–699.
- [26] T. Azuma, K. Tsukamoto, I. Sunagawa, Clustering phenomenon and growth units in lysozyme aqueous solution as revealed by laser light scattering method, *J. Crystal Growth* 98 (1989) 371–376.
- [27] A.S. Myerson, P.Y. Lo, Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 1048–1052.
- [28] Y.C. Chang, A.S. Myerson, The diffusivity of potassium chloride and sodium chloride in concentrated, saturated, and supersaturated aqueous solutions, *AIChE J.* 31 (1985) 890–894.
- [29] A.A. Myerson, P.S. Lo, Cluster formation and diffusion in supersaturated binary and ternary amino acid solutions, *J. Crystal Growth* 110 (1991) 26–33.
- [30] R.M. Ginde, A.S. Myerson, Cluster size estimation in binary supersaturated solutions, *J. Crystal Growth* 116 (1992) 41–47.
- [31] Y. Georgalis, A. Zouni, W. Saenger, Dynamics of protein precrystallization cluster formation, *J. Crystal Growth* 118 (1992) 360–364.
- [32] Y. Georgalis, A. Zouni, W. Eberstein, W. Saenger, Formation dynamics of protein precrystallization fractal clusters, *J. Crystal Growth* 126 (1993) 245–260.

- [33] W. Polak, K. Sangwai, Modelling the formation of solute clusters in aqueous solutions of ionic salts, *J. Crystal Growth* 152 (1995) 182–190.
- [34] M. Ueda, N. Hirokawa, Y. Harano, M. Moritoki, K. Ohgaki, Change in microstructure of an aqueous citric acid solution under crystallization, *J. Crystal Growth* 156 (1995) 261–266.
- [35] S. Kim, A.A. Myerson, M. Kohl, Diffusion and cluster formation in aqueous solutions of potassium aluminum sulfate, *J. Crystal Growth* 181 (1997) 61–69.
- [36] H. Uchida, M. Matsuoka, Molecular dynamics simulation of solution structure and dynamics of aqueous sodium chloride solutions from dilute to supersaturated concentration, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 49–54.
- [37] I. Okada, Y. Namiki, H. Uchida, M. Akizawa, K. Itatani, MD simulation of crystal growth of NaCl from its supersaturated aqueous solution, *J. Mol. Liquids* 118 (2005) 131–139.
- [38] D. Erdemir, S. Chattopadhyay, L. Guo, J. Ilabisky, H. Armenitsch, C.U. Segre, A.S. Myerson, Relationship between self-association of glycine molecules in supersaturated solutions and solid state outcome, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 115702.
- [39] B.A. Jawor, B.D. Moore, H.S. Lee, A.V. McCormic, J. Sefcik, Population and size distribution of solute-rich mesospecies within mesostructured aqueous amino acid solutions, *Faraday Discuss.* 167 (2013) 425–440.
- [40] Y. Matsushita, H. Sekiguchi, K. Ichiyangi, N. Ohta, K. Ikesaki, Y. Goto, Y.C. Sasaki, Time-resolved X-ray tracking of expansion and compression dynamics in supersaturating ion-networks, *Sci. Rep.* 5 (2015) 17647.
- [41] T. Yamazaki, Y. Kimura, P. G. Vekilov, E. Furukawa, M. Shirai, H. Matsumoto, A.E.S. Driessche and K. Tsukamoto, Two types of amorphous protein particles facilitate crystal nucleation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 114 (2017) 2154–2159.
- [42] S. Ishizuka, Y. Kimura, S. Yokoi, T. Yamazaki, R. Sato and T. Hama, Self-assembly of MoO<sub>3</sub> needles in gas current for cubic formation pathway, *Nanoscale*, 9 (2017) 10109–10116.
- [43] N. Beaupere, U. Soupremaniana, L. Zalewskib, Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review, *Thermochim. Acta* 670 (2018) 184–201.
- [44] A. Seppälä, A. Meriläinen, L. Wikström, P. Kauranen, The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 34 (2010) 523–527.
- [45] L. Carpentier, S. Desprez, M. Descamps, Crystallization and glass properties of pentitols, *J. Therm. Anal. Calorim.* 73 (2003) 577–586.
- [46] T. Adachi, D. Daudah, G. Tanaka, Effects of supercooling degree and specimen size on supercooling duration of erythritol, *ISIJ Int.* 54 (2014) 2790–2795.

- [47] E. Palomo Del Barrio, R. Cadoret, J. Daranlot, F. Achchaq, New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70 °C and 100 °C, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 155 (2016) 454–468.
- [48] A. Paul, L. Shi, C.W. Bielawski, A eutectic mixture of galactitol and mannitol as a phase change material for latent heat storage, *Energy Convers. Manag.* 103 (2015) 139–146.
- [49] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 251–283.
- [50] J. Schroder, K. Gawron, Heat Storage Material Comprising Lithium Chlorate-trihydrate and a Nucleating Agent (1980) US 4189393.
- [51] G.A. Lane, *Solar heat storage: latent heat material*, Technology vol. II, CRC Press, 1986.
- [52] G.A. Lane, Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27 (1992) 135–160.
- [53] E. Günther, *Sononucleation of Inorganic Phase Change Materials*, Technische Universität München, 2009.
- [54] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 318–345.
- [55] E.A. Dancy, The behavior of saturated solutions of trisodium phosphate dodecahydrate as heat storage media, *Sol. Energy* 33 (1984) 41–48.
- [56] R. Naumann, H. Emons, Results of thermal analysis for investigation of salt hydrates as latent heat-storage materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 35 (1989) 1009–1031.
- [57] Y. Ma, B. Lei, Y. Liu, T. Wu, Effects of additives on the subcooling behavior of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  phase transition, *Appl. Therm. Eng.* 99 (2016) 189–194.
- [58] F. Roget, Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température, PhD Thesis, Toulon (2012).
- [59] P.J. Shamberger, T. Reid, Thermophysical properties of Lithium nitrate trihydrate from (253 to 353) K, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 1404–1411.
- [60] H. Hidaka, M. Yamazaki, M. Yabe, H. Kakiuchi, E.P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, Evaluation of Fundamental Characteristics of Threitol for Latent Heat Storage for Hot Water Supply, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 30 (2004) 552-555.
- [61] P.J. Shamberger, M.J. O'Malley, Heterogeneous nucleation of thermal storage material  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  from stable lattice-matched nucleation catalysts, *Acta Mater.* 84 (2015) 265–274.
- [62] X. Li, Y. Zhou, H. Nian, F. Zhu, X. Ren, O. Dong, C. Hai, Y. Shen, J. Zeng, Preparation and thermal energy storage studies of  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –KCl composites salt system with enhanced phase change performance, *Appl. Therm. Eng.* 102 (2016) 708–715.

- [63] P. Hu, D.-J. Lu, X.-Y. Fan, X. Zhou, Z.-S. Chen, Phase change performance of sodium acetate trihydrate with AlN nanoparticles and CMC, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2645–2649.
- [64] H.W. Ryu, S.W. Woo, B.C. Shin, S.D. Kim, Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27 (1992) 161–172.
- [65] W. Cui, Y. Yuan, L. Sun, X. Cao, X. Yang, Experimental studies on the supercooling and melting/freezing characteristics of nano-copper/sodium acetate trihydrate composite phase change materials, *Renew. Energy* 99 (2016) 1029–1037.
- [66] C.-B. Leng, X. Ji, X. Luo, M. Li, Q.-F. Yu, Y.-F. Xu, Preparation and performance analysis of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$  composite phase-change materials, *Cailiao Gongcheng J. Mater. Eng.* 45 (2017) 58–64.
- [67] J.L. Zeng, L. Zhou, Y.F. Zhang, S.L. Sun, Y.H. Chen, L. Shu, L.P. Yu, L. Zhu, L.B. Song, Z. Cao, Effects of some nucleating agents on the supercooling of erythritol to be applied as phase change material, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2017) 1–9.
- [68] P. Hu, P.P. Zhao, Y. Jin, Z.S. Chen, Experimental study on solid–solid phase change properties of pentaerythritol (PE)/nano-AlN composite for thermal storage, *Sol. Energy* 102 (2014) 91–97.
- [69] T. Shichiri, T. Nagata, Effect of electric currents on the nucleation of ice crystals in the melt, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 207–210.
- [70] T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, K. Watanabe, Effects of electrode materials on freezing of supercooled water in electric freeze control, *Int.* 26 (2003) 537–542.
- [71] H. Kumano, T. Hirata, K. Mitsuishi, K. Ueno, Experimental study on effect of electric field on hydrate nucleation in supercooled tetra-*n*-butyl ammonium bromide aqueous solution, *Int.* 35 (2012) 1266–1274.
- [72] R.P. Hans, The effect of an external electric field on the supercooling of water drops, *J. Geophys. Res.* 68 (1963) 4463–4474.
- [73] M. Roulleau, L.F. Evans, N. Fukuta, The electrical nucleation of ice in supercooled clouds, *J. Atmos. Sci.* 28 (1971) 737–740.
- [74] M.A. Abbas, J. Latham, The Electrofreezing of Supercooled Water Drops, *J. Meteorol. Soc. Jpn. Ser II.* 47 (1969) 65–74.
- [75] M.H. Smith, R.F. Griffiths, J. Latham, The freezing of raindrops falling through strong electric fields, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 97 (1971) 495–505.
- [76] G. Mandal, P. Pradeep Kumar, A laboratory study of ice nucleation due to electrical discharge, *Atmos. Res.* 61 (2002) 115–123.
- [77] T. Shichiri, Y. Araki, Nucleation mechanism of ice crystals under electrical effect, *J. Cryst. Growth* 78 (1986) 502–508.

- [78] T. Ohachi, M. Hamanaka, H. Konda, S. Hayashi, I. Taniguchi, T. Hashimoto, Y. Kotani, Electrical nucleation and growth of  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 72–76.
- [79] Y. Yoshii, M. Kuraoka, K. Sengoku, T. Ohachi, Induction time and three-electrode current vs. voltage characteristics for electrical nucleation of concentrated solutions of sodium acetate trihydrate, *J. Cryst. Growth* 237–239 (Part 1) (2002) 414–418.
- [80] T. Munakata, S. Nagata, Electrical Initiation of Solidification and Preservation of Supercooled State for Sodium Acetate Trihydrate, in *Proceedings of the International Heat Transfer Conference* (2010) 383–388.
- [81] N.R. Jankowski, F.P. McCluskey, Electrical Supercooling Mitigation in Erythritol, in *Proceedings of the International Heat Transfer Conference*, (2010) 409–416.
- [82] S.W. Young, Mechanical Stimulus to crystallization in SUPER-COOLED liquids.1, *J. Am. Chem. Soc.* 33 (1911) 148–162.
- [83] S.W. Young, W.J.V. Sicklen, The mechanical stimulus to crystallization. 5, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) 1067–1078.
- [84] K. Chu, C. Yuan, H. Li, K. Yang, Y. Wang, X. Cheng, X. Zhu, Z. Wang, L. Su, Pressure-induced amorphization and crystallization of Choline chloride/Ethylene glycol deep eutectic solvent, *J. Molecular Liquids* 242 (2017) 109–114.
- [85] Y. Ren, J. Lee, K.M. Hutchins, N.R. Sottos, J.S. Moore, Crystal Structure, Thermal Properties, and Shock-Wave-Induced Nucleation of 1,2-Bis(phenylethynyl)benzene, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 6148–6151.
- [86] J.F. Ru, S.G. Yang, D. Zhou, H.M. Yin, J. Lei, Z.M. Li, Dominant  $\beta$ -Form of Poly(L-lactic acid) Obtained Directly from Melt under Shear and Pressure Fields, *Macromolecules* 49 (2016) 3826–3837.
- [87] Y. Yoshimura, H. Abe, Y. Imai, T. Takekiyo, N. Hamaya, Decompression-Induced Crystal Polymorphism in a Room-Temperature Ionic Liquid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) Ammonium Tetrafluoroborate, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 3264–3269.
- [88] P. Ferstl, C. Eder, W. Ruß, A. Wierschem, Pressure-induced crystallization of triacylglycerides, *High Pressure Research* 31 (2011) 339–349.
- [89] A. Matsuda, K. Kondo, K. G. Nakamura, Nanosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectra of Benzene under Shock Compression up to 4.2 GPa: Observation of Liquid-Solid Phase Transition, *Japanese J. Applied Physics* 43 (2004) 1614–1616.
- [90] R. Casalini, M. Paluch, C. M. Roland, Dynamic crossover in supercooled liquids induced by high pressure, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 5701–5703.
- [91] B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley, New York, 1964.
- [92] T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, Effect of ultrasonic waves on freezing of supercooled water, *Adv. Cold-Reg. Therm. Eng. Sci.* (1999) 65–72.

- [93] R. Chow, R. Mettin, B. Lindinger, T. Kurz, W. Lauterborn, The importance of acoustic cavitation in the sonocrystallisation of ice-high speed observations of a single acoustic bubble, IEEE Symp. Ultrason. 2003 Vol.2 (2003) 1447–1450.
- [94] K. Nakagawa, A. Hottot, S. Vessot, J. Andrieu, Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 45 (2006) 783–791.
- [95] T. Inada, X. Zhang, A. Yabe, Y. Kozawa, Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature, Int. J. Heat Mass Transf. 44 (2001) 4523–4531.
- [96] Y. Liu, Y. Liu, P. Hu, X. Li, R. Gao, Q. Peng, L. Wei, The effects of graphene oxide nanosheets and ultrasonic oscillation on the supercooling and nucleation behavior of nanofluids PCMs, Microfluid. Nanofluidics 18 (2015) 81–89.
- [97] N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzentruber, Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, Chem. Eng. J. 86 (2002) 233–241.
- [98] J.W. Mullin, K.D. Raven, Nucleation in agitated solutions, Nature. 190 (1961) 251.
- [99] J.W. Mullin, K.D. Raven, Influence of mechanical agitation on the nucleation of some aqueous salt solutions, Nature. 195 (1962) 35–38.
- [100] E. Miyasaka, M. Takai, H. Hidaka, Y. Kakimoto, I. Hirasawa, Effect of ultrasonic irradiation on nucleation phenomena in a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  melt being used as a heat storage material, Ultrason. Sonochem. 13 (2006) 308–312.
- [101] H. Abe, I. Hori, T. Yatomi, M. Kikuchi, H. Matsumoto, H. Yoshizaki, Ultrasonic Irradiation Effect in Supercooled Liquids of Naphthalene, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 3552–3555.



## 第 2 章 代表的な蓄熱材の水溶液中の構造

## 2-1 緒言

省エネの観点から、排熱を備蓄し、時空を超えて活用するための手段として蓄熱技術が注目されているが、過冷却が課題である。序章の 2)-4) の Table 1-10 で述べた通り、過冷却解除トリガーには、大きく分けて種晶投入、電気的手法、機械的手法の 3 つがある。種晶投入は最も信頼性が高いが、工業的には不適である。電気的手法と機械的手法は多方面で検討されているものの現時点では信頼性が不十分である。

序章の 1-2-2) の 1) で述べた通り、過冷却現象は材料によって程度に大小があり、一律ではない。過冷却に材料差がある理由も明確には判っていない。過冷却の解除が難しいのは、そもそも過冷却水溶液中では何がおきているのか、何を制御すれば過冷却を解除できるのか、パラメータが不明であるためと考えられる。Ohgaki ら (1991) [1,2] および他の研究者 [3-15] は、過飽和水溶液中には溶質クラスターが存在し、その挙動が結晶化現象に大きな影響を与えることを報告し、クラスターの凝集から結晶生成へ至るモデルを提案している。

そこで、本章では代表的な蓄熱材についての過冷却水溶液中の溶液構造と結晶化プロセスの構造観察結果を述べる。代表的な蓄熱材料としては、温熱蓄熱材として酢酸ナトリウム三水和物、冷熱蓄熱材としてテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) セミクラスレートハイドレートを選択した。

温熱蓄熱材としての酢酸ナトリウム三水和物は、平衡温度が 331 K [16-19] であるため、潜熱を取り出してお湯を作る用途に適している。しかしながら、一般的に、酢酸ナトリウム三水和物を自発的に結晶化させるには、約 253 K 以下に冷却する必要がある。即ち、結晶化させるには 75 K を超える巨大な過冷却が必要である。

冷熱蓄熱材としては、一般的には氷蓄熱が知られている。氷蓄熱は、安価な深夜電力で氷を形成し、夏の昼間に氷が溶ける際に冷熱を取得する [20-22]。しかしながら、冷房の冷風温度に対して氷の平衡温度が低すぎるため、冷凍機の性能係数 (COP=冷却能力 (kW)/消費電力 (kW)) が低くなり、省エネ効果が相殺される。それに対して TBAB セミクラスレートハイドレートは、大気圧下における平衡温度が 285.6 K であり、冷房の冷風温度との差分が小さいため、氷よりも空調用に適している。TBAB セミクラスレートハイドレートは、ゲスト分子と呼ばれる TBAB 分子の周囲を H<sub>2</sub>O 分子が取り囲み、水素結合によってケージ構造からなる結晶を形成するが、過冷却が課題である [23-26]。過冷却が大きいため、TBAB 40 wt% 水溶液は一般的に、約 267 K に冷却されない限り結晶化しない。即ち、最大許容過冷却度は約 18 K である。TBAB セミクラスレートハイドレートは、その平衡分解温度が氷より約 12 K 高いため、空調用途に有望な材料であるが、氷に比べて大きな過冷却がその優位性を相殺している。TBAB セミクラスレートハイドレートを空調用の蓄熱材として利用するには、過冷却の抑制が不可欠である。また、序章で述べたような圧力を利用した過冷却解除の可能性もあり、微小熱示差走査熱量測定 (microDSC) により、高圧力

## 第2章

での TBAB セミクラスレートハイドレートの核生成挙動と相平衡関係を補足的に研究した。

酢酸ナトリウム三水和物や TBAB セミクラスレートハイドレートの核生成に大きな過冷却を必要とする理由を明らかにするには、過冷却状態における水溶液の物性・特性の理解が必要不可欠である。そこで、本研究では特に溶液構造の変化に注目するが、一般的に、水溶液中の構造を直接観察するのは容易ではない。本章では、まず、水溶液中の構造観察手法として、構造を凍結固定し水溶液内部の微細構造を電子顕微鏡で観察する凍結切断レプリカ法を紹介する。そして、酢酸ナトリウム三水和物や TBAB セミクラスレートハイドレートの過冷却水溶液の微細構造を、凍結切断レプリカ法を用いて走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果について述べる。

### 2-2 凍結切断レプリカ法

結晶と水溶液中の構造を観察する方法として、急速凍結切断レプリカ法を用いた。急速凍結切断レプリカ法とは、試料を急速凍結して切断し、その切断面上に薄膜を蒸着することにより切断面の表面形態を転写する方法である。そして、切断面の形態を転写した膜 (レプリカ膜) を試料と分離し、レプリカ膜を電子顕微鏡で観察する。凍結切断レプリカ法は 1960 年代から発達し、医学、生物学、食品工学、高分子材料の分野で、細胞や生体高分子の配列、含水食品の微細構造などを元の状態に限りなく近い形で観察することを可能にしてきた。凍結切断レプリカ法の特徴は下記 3 点である。

- ◇ 液体そのものと微細構造を有する粒子の存在状態の情報を同時に得られる。
- ◇ SEM、TEM は高真空中での観察のため、液体試料には不適だが、凍結切断レプリカ法を用いれば観察可能である。
- ◇ 応用分野及び観察対象
  - 1) 細胞や生体組織の観察などの医学・生物学分野
  - 2) 高分子材料や含水試料
  - 3) 金属粒子が分散した液体
  - 4) 熱や電子線ビームに弱い試料
  - 5) ウルトラファインバブル (いわゆるナノバブル)

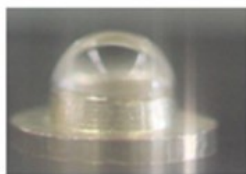
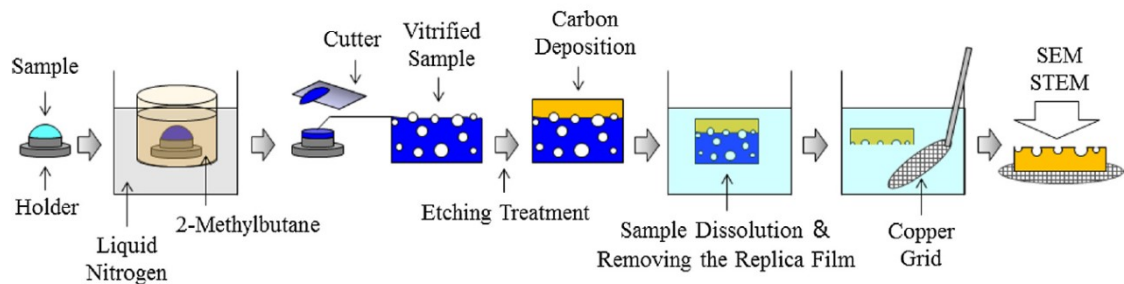
凍結技法は、試料中の液体を順次に凍結することにより、試料本体の構造を凍結状態で保持する物理的固定法である。しかし、凍結速度が不十分であれば、氷形成による体積膨張などにより、構造内に人工産物が出現し、本来の構造を観察することが不可能となる。凍結時の氷形成を抑制する手法の一つとして、大きな熱容量を要する冷媒への浸漬、熱伝導率の高い金属への接触などを用いた急速凍結法が用いられる。冷媒としては、沸点は高いが平衡温度は低く、低温度領域でも粘性が低く、熱伝導や熱容量が大きいものが適当である。古くから、フロンや 2-メチルブタン (イソペンタン) が多く用いられてきたが、本研究では、2-メチルブタン (平衡温度 : 113 K、沸点 : 301 K) を使用した。また、電子顕

## 第 2 章

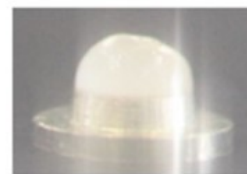
微鏡観察においては、レプリカ膜の外周からわずかに内側の部分（最も急速に凍結されている部分）を観察した。

**Fig. 2-1** に、本論文で採用した急速凍結割断レプリカ法のプロセスイメージを示す。最初に、内径 1 mm の白金製ホルダーにサンプル（過冷却水溶液または結晶）を入れ、液体窒素で冷やした平衡温度の液体 2-メチルブタン（平衡温度：113 K）に浸漬し、ガラス化した。ガラス化したサンプルは、液体窒素温度（約80 K）で予冷された真空チャンバー（JEOL, EM-19501 JFD-V）にセットした。真空（ $10^{-5}$  Pa）チャンバー内で液体窒素温度に冷却したサンプルを、同じく液体窒素温度に冷却したカッターで割断した。元のサンプルの過冷却水溶液（または結晶）中に硬い部分、柔らかい部分が存在すれば、その硬軟に対応したモルフォロジーが割断面に現れる。割断面にカーボンを蒸着し、そのモルフォロジーのレプリカ膜を作製した。水溶液に浸漬してガラス化したサンプルを溶解除去し、残ったレプリカ膜（厚さ約 4 nm）を200メッシュの銅グリッド（VECO、正方形タイプ）で掬い取った。レプリカ膜の周囲からわずかに内側の部分の表面形態を、SEM（Carl Zeiss, ULTRA plus, 加速電圧：2 kV, 検出器：InLens）または走査型透過電子顕微鏡（STEM, Hitachi, HD 2700, 加速電圧：200 kV, 検出器：二次電子検出器（SE））で観察した。

Ueda ら [9] は、溶質分子またはそれらの凝集体は液体中で相互に激しく衝突し、結合および分散を繰り返すはずであり、凍結割断レプリカ法で検出される溶液構造は、「特定の瞬間における溶液の凍結状態」を示していることを念頭に置く必要があると主張している。



supercooled aqueous solution



crystal

**Fig. 2-1.** Schematic illustrations of freeze fracture replica method and typical photos (before rapid quenching) of supercooled aqueous solution and a crystal on Pt cell.

## 2-3 凍結割断レプリカ法の急速凍結過程と結晶化の有無

## 2-3-1 実験方法

**Table 2-1** にサンプルの調整条件とラマン分光測定温度を記す。まず、本章 2-5 にて詳述するテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) 40 wt%水溶液 (平衡温度 285.6 K) を 281 K にてラマン分光測定を行った。マルチチャンネル CCD 検出器 (Jasco、NRS-1000) を備えた顕微レーザーラマンマイクロプローブ分光計を使用し、ダイオード励起固体 (DPSS) レーザー (Cobolt、Fandango) を照射して後方散乱光を同じレンズで取り込んだ。DPSS レーザーの波長は 514.5 nm で、出力は 100 mW に調整した。次に、液体窒素で冷却可能な温度制御プレート (Linkam Scientific Instruments、THMS600) を 110 K に調整した。TBAB 40 wt%水溶液を 281 K (過冷却状態) で安定化させた後に、液滴を 77 K の銅ブロックに滴下して急速凍結した。急速凍結した液滴を温度制御プレートに置き、110 K にてラマン分光測定を行った。また、TBAB 40 wt%水溶液を冷凍庫 (253 K) で結晶化 (セミクラスレートハイドレート) させたサンプル、純水を冷凍庫 (253 K) で結晶化させたサンプルについても各々、温度制御プレートに置いて 110 K にてラマン分光測定を行った。

**Table 2-1** Sample preparation conditions and Raman spectroscopy temperature.

| No | Material       | Temp. Condition / K        | Raman Measurement Temp. / K |
|----|----------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1) | TBAB 40wt% aq. | 281                        | 281                         |
| 2) |                | 281 → 77 (Rapid quenching) | 110                         |
| 3) |                | 253 (Crystal)              | 110                         |
| 4) | Water          | 253 (Crystal)              | 110                         |

比較の為に純水と氷についても **Table 2-2** に示す温度条件でラマン分光測定を行った。

**Table 2-2** Sample preparation conditions and Raman spectroscopy temperature.

| No  | Material | Temp. Condition / K    | Raman Measurement Temp. / K |
|-----|----------|------------------------|-----------------------------|
| 5)  | Water    | 293 (Liq.)             | 293                         |
| 6)  |          | 273 (Liq.)             | 273                         |
| 7)  |          | 263 (supercooled Liq.) | 263                         |
| 8)  |          | 253 (ice)              | 253                         |
| 9)  |          | 253 (Ice)              | 213                         |
| 10) |          | 253 (Ice)              | 173                         |
| 11) |          | 253 (Ice)              | 113                         |
| 12) |          | 253 (Ice)              | 77                          |

2-3-2 結果と考察

Fig. 2-2、2-3 にそれぞれ Table 2-1、2-2 の条件のラマン分光測定の結果を示す。

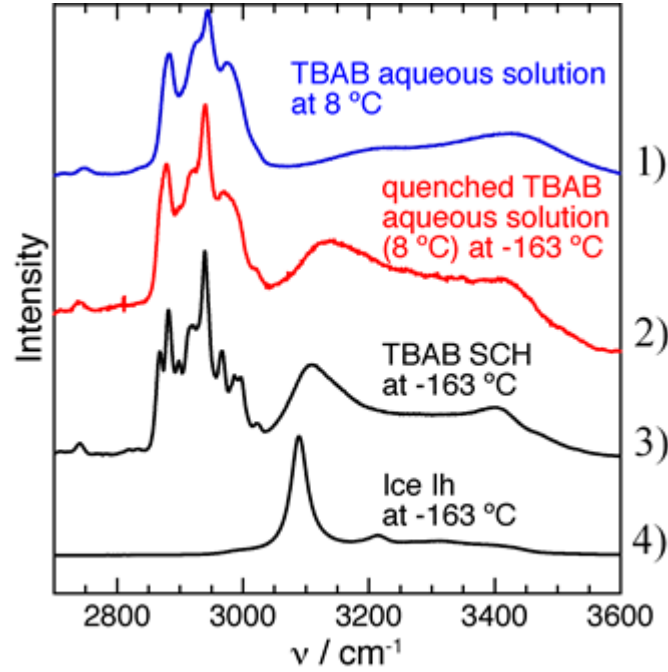


Fig. 2-2. Raman spectroscopy of TBAB 40 wt% aq. and water prepared by Table 2-1 condition.

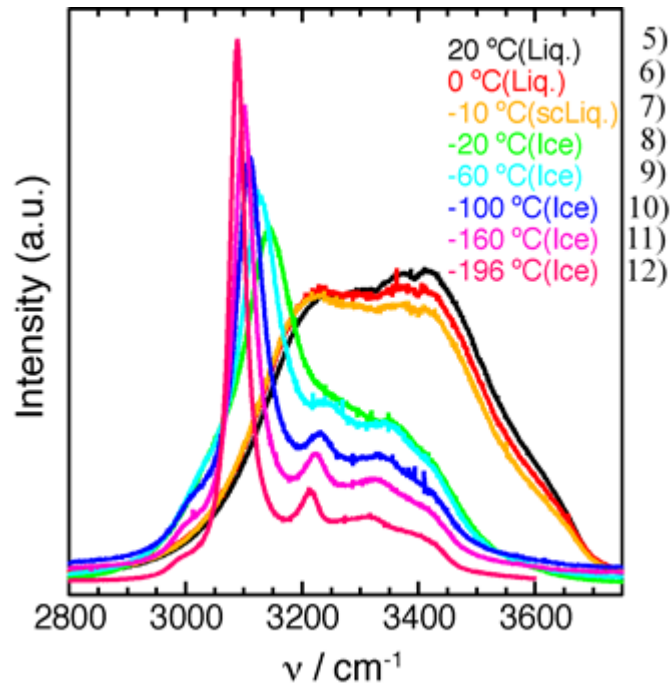


Fig. 2-3. Raman spectroscopy of water and ice.

## 第 2 章

**Fig. 2-2** の  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  は C-H の伸縮振動に対応し、TBAB 分子の 4 本のアルキル鎖が対象である。この領域において、サンプル 1) (281 K の過冷却状態) とサンプル 3) (TBAB セミクラスレートハイドレート) のスペクトルは明らかに異なる。サンプル 2) (急速凍結したサンプル) のスペクトルはサンプル 1) と同じでありサンプル 3) とは明らかに異なる。従って、TBAB 40wt%水溶液は急速凍結操作により、TBAB セミクラスレートハイドレート結晶にはなっていない。

また、 $3100\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  は O-H の伸縮振動であり、 $\text{H}_2\text{O}$  の分子間、分子内伸縮振動の双方に対応する。この領域において、サンプル 4) (氷) は  $3080\text{ cm}^{-1}$  のピークが急峻に立ち上がり、 $3400\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度はかなり弱い。急速凍結した TBAB 40 wt%水溶液 (サンプル 2) と氷 (サンプル 4) はスペクトルが明らかに異なることから、TBAB 40 wt%水溶液は急速凍結操作により、氷にはなっていない。この波数域において、一見すると、サンプル 2) と 3) のスペクトルが似ているように見える。ラマンスペクトルだけでは、急速凍結による人為的な構造変化の可能性を完全に排除できないが、ピーク位置が異なっていることに留意し、次に述べる氷 Ih 結晶のラマンスペクトルの 253 K から 77 K までの温度依存性を考慮すると、急速凍結による人為的な構造変化の影響は限りなく小さい。

**Fig. 2-3** より、水を 293 K から 263 K に冷却すると、 $3200\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークが右上がりから右下がりに変化した。更に冷却して 263 K の過冷却水溶液から 253 K の氷になると、 $3150\text{ cm}^{-1}$  のピークが急峻に立ち上がった。温度差は僅か 10 K だがスペクトル形状に劇的な違いが見られた。更に温度を下げていくと、 $3150\text{ cm}^{-1}$  のピーク位置は低波数側にシフトし、 $3200\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークが小さくなった。

結論として、急速凍結した TBAB 40wt%水溶液は TBAB セミクラスレートハイドレート (結晶) にも氷にもなっていない。

本結果は TBAB 40 wt%水溶液だけの事例であり、一例に過ぎないため、本結果をもって「凍結切断レプリカ法の急速凍結操作により結晶化は起きない」、とは言えないが、一つの証左は得られたと考える。

### 2-4 酢酸ナトリウム水溶液の溶液構造

本節の内容は、以下の論文に出版されている。  
Machida, et al., J. Cryst. Growth 475 (2017) 295-299.

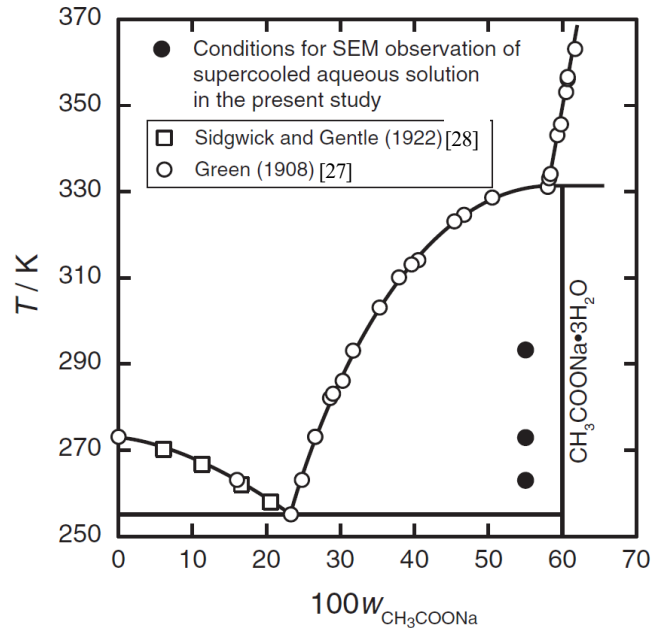
#### 2-4-1 実験方法

##### 1) 過冷却酢酸ナトリウム水溶液のサンプル調製

酢酸ナトリウム三水和物 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation、特級、純度  $>0.99$ ) とイオン交換水 (抵抗率:  $18.03\text{ M}\Omega\text{cm}$ ) から 55 wt% の酢酸ナトリウム水溶液を調製した。酢酸ナトリウム水溶液の液滴 (約 1 mg) を、内径 1 mm の半球形のくぼみを有する白金 (Pt) セルに入れた。Pt セルと液滴の画像を **Fig. 2-1** の下側に示す。Pt セルをペルチェプレート (フナコシ株式会社、IC-25) に置き、乾燥による濃度変化を避けるためにシャーレで覆

## 第 2 章

った。ペルチェにより、263 K、273 K、および 293 K の実験温度で一定期間保持した。酢酸ナトリウム-水二成分系の相図 [27,28] を Fig. 2-4 に示す。本実験温度での過冷却度と過飽和度を Table 2-3 にまとめる。



**Fig. 2-4.** Phase diagram of sodium acetate – water binary system [27,28] . The symbol  $w$  stands for the mass fraction.

**Table 2-3**

Summary on the present experimental conditions at 55 wt% sodium acetate aqueous solution.

| Temperature / K | Supercooling degree / K | Supersaturation degree / wt% |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|
| 293             | 38                      | 23                           |
| 273             | 58                      | 29                           |
| 263             | 68                      | 31                           |

## 2) 酢酸ナトリウム三水和物結晶のサンプル調製

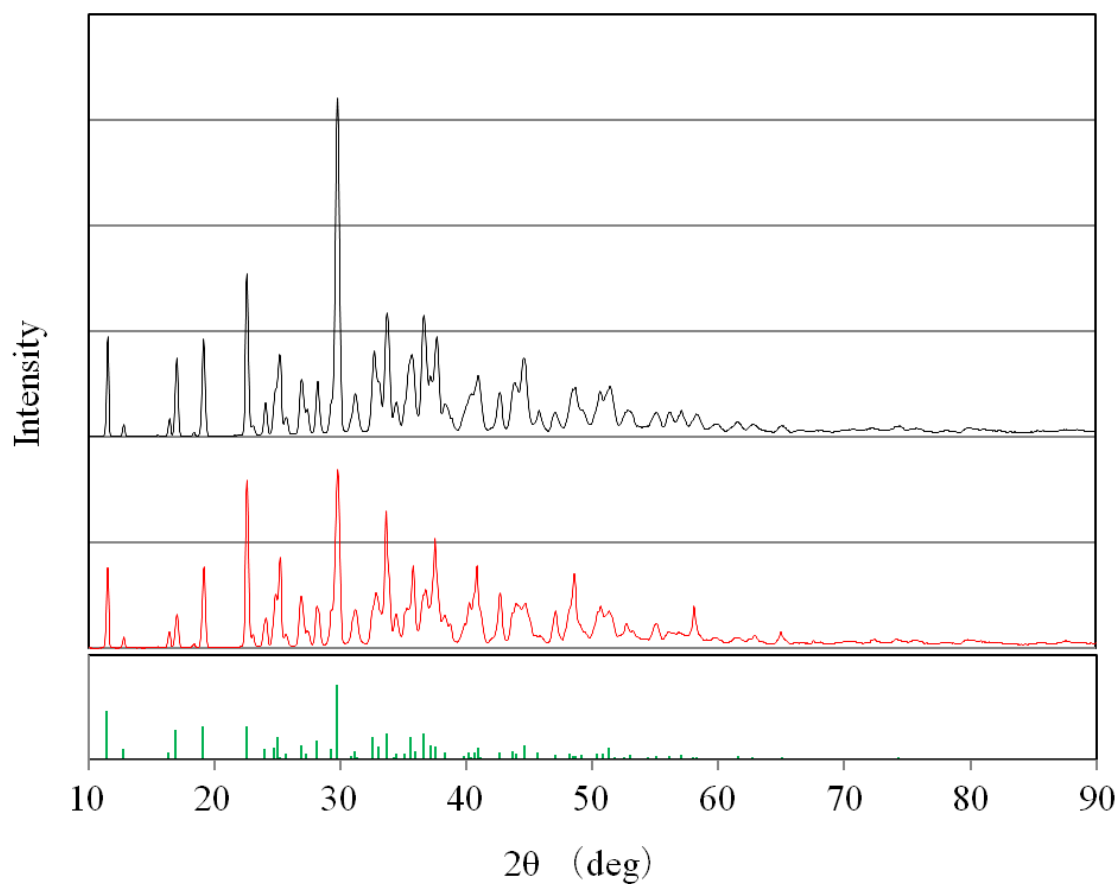
酢酸ナトリウム三水和物を 363 K に加熱した恒温槽 (Espec, SU-241) で完全に融解した。次に、溶液を平衡温度 (331 K) よりわずかに低い 329 K に制御されたペルチェプレートに移した。溶液温度が 329 K で安定した後、少量の酢酸ナトリウム三水和物の種結晶を溶液に導入し、再び 329 K に制御した恒温槽に戻した。種結晶を起点に酢酸ナトリウム三水和物の結晶は 329 K で徐々に成長した。結晶成長が停滞した場合には設定温度は 3 時間ごとに 0.5 K ずつ低下させ、最終的には設定温度は 326 K まで低下した。最後に得られた結晶から、余分な水分をふき取った。2 種類の方法で調製された結晶 (1 つは上記の方法で調製された結晶、もう 1 つは 253 K 付近の過冷却水溶液から均一核生成した結晶) の構造を確認するために、粉末 X 線回折を測定した。Table 2-4 に測定条件を、Fig. 2-5 に両方の結晶の回折パターンを示す。2 種類の方法で調製された結晶は同じ回折パターンを示した。

Table 2-4

XRD conditions.

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Device            | Rigaku Corp. RINT-RAPID |
| X-ray output      | 40 kV, 30 mA            |
| X-ray source      | Cu-K $\alpha$           |
| Irradiation area  | 300 $\mu\text{m}\Phi$   |
| Irradiation angle | 10°                     |
| In-plane rotation | 5° /minute              |
| Integration time  | 300 seconds             |
| Detector          | Curved imaging plate    |





**Fig. 2-5.** XRD patterns of sodium acetate trihydrate crystals prepared at a high temperature of 326 K (red, middle) and generated from a supercooled state of 253 K (black, upper). The green lines (bottom) represents the standard peak positions of sodium acetate trihydrate (ICDD-PDF00-028-1030, CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O).

### 3) 凍結割断レプリカ法

一般的に、凍結割断レプリカ法では真空チャンバー内でサンプルを割断すると、直後に割断面に炭素を蒸着してレプリカ膜を作成する。本実験では、炭素を蒸着する前に割断面表面の余分な物質を除去する目的で、4 分間のエッチング処理を意図的に行った。

#### 2-4-2 結果と考察

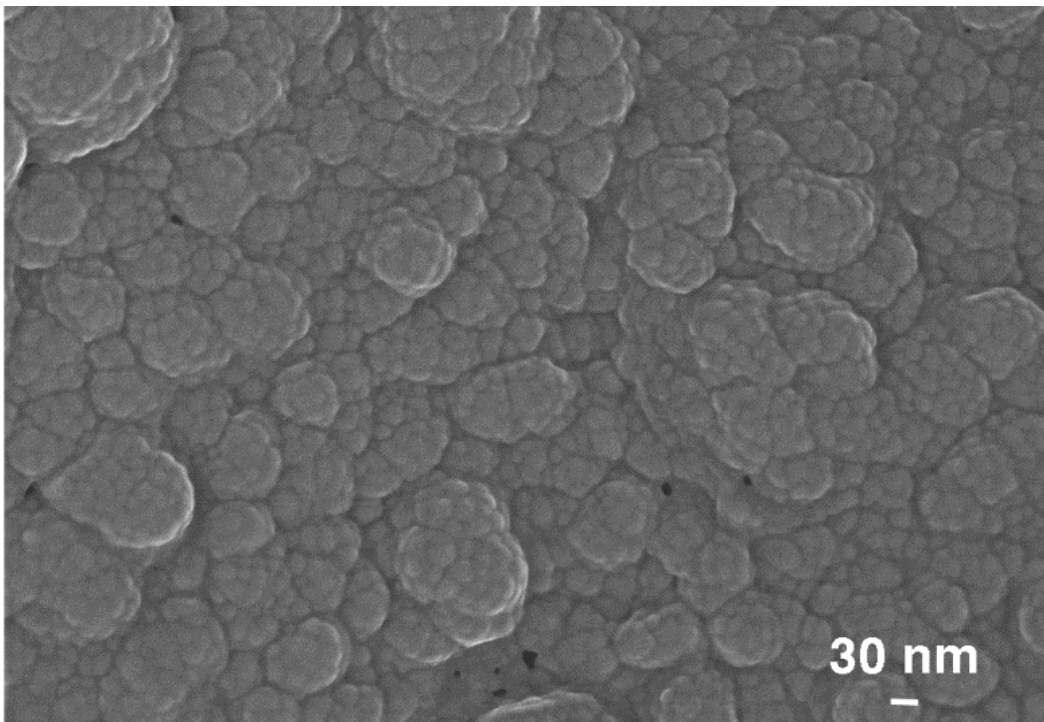
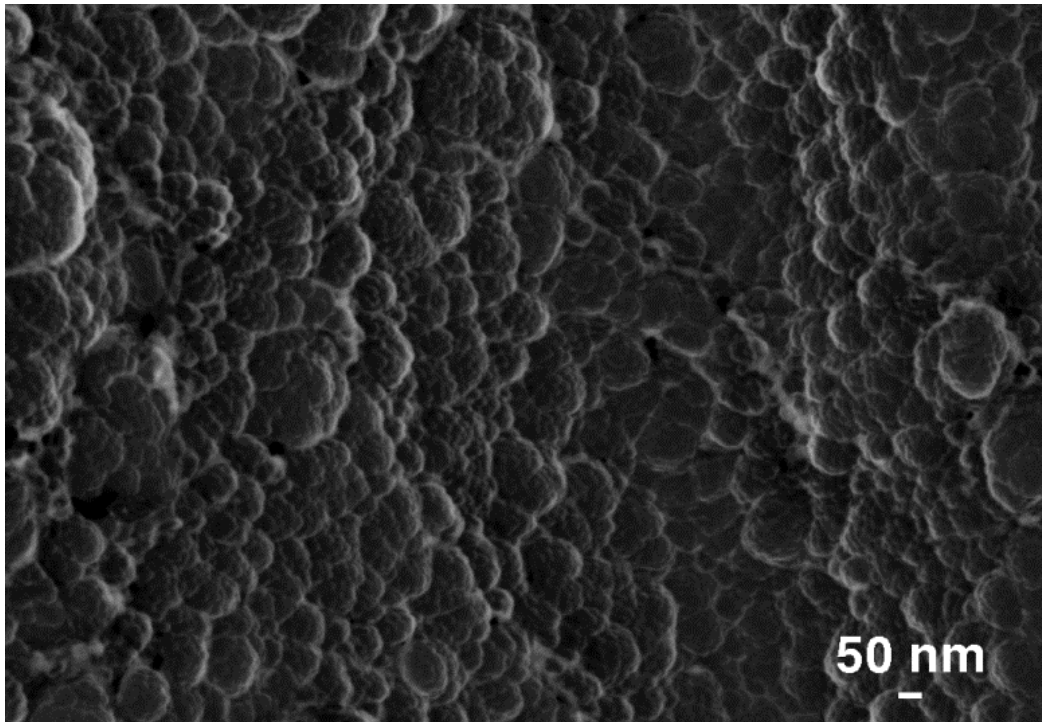
##### 1) 酢酸ナトリウム三水和物結晶の微細構造

**Fig. 2-6** は、酢酸ナトリウム三水和物結晶の割断面のレプリカ膜の SEM 画像を示す。酢酸ナトリウム三水和物結晶の微視的な内部構造は、主に直径 100-200 nm の凝集体で構成され、その凝集体は直径 10-20 nm のクラスターで構成されている。

クラスターについては、序章 1-1-5 で述べた通り、多くの既往研究があるが、現時点で確定的な定義はない。本研究では、クラスターを「水溶液中に存在する、結晶になっていない分子の集合体であり、結晶を構成する一単位」と定義する。凍結割断レプリカ法では、急速凍結操作によって、クラスターのサイズは変動する可能性があり、絶対的に正しいとは言い切れない。しかしながら、過冷却溶液が結晶に至る過程を研究するためには一定程度の定量的議論が求められる。そこで、本研究では、凍結割断レプリカ法で観察したクラスターサイズないし数密度は、サンプル間の相対的な議論は可能であると考え、レプリカ膜の電子顕微鏡観察の結果を基にしてクラスターのサイズないし数密度を議論する。

酢酸ナトリウム三水和物の結晶は、分子クラスター (10-20 nm) と分子クラスターの二次 (30-40 nm) および三次 (100-200 nm) の凝集体から構成される階層構造を有する。酢酸ナトリウム三水和物結晶の最小の結晶子サイズは直径 10-20 nm で、クエン酸一水和物結晶のサイズとよく一致する (Ohgaki ら, 1991) [1,2]。酢酸ナトリウム三水和物結晶は分子の凝集によりクラスターが生成し、更にクラスターの凝集により高次の凝集が生じる「分子凝集プロセス」によって成長する。

なお、レプリカ膜の電子顕微鏡観察にて確認できる最も小さいクラスターサイズは結晶の格子定数より 10 倍程度大きい。クラスターの凝集により生成する結晶と X 線などの回折現象との関連には不明な点が多く、クラスターの正体を解き明かす物理的な研究が必要であるが、本研究の目的とは異なるのでクラスターの正体に迫る研究は行っていない。

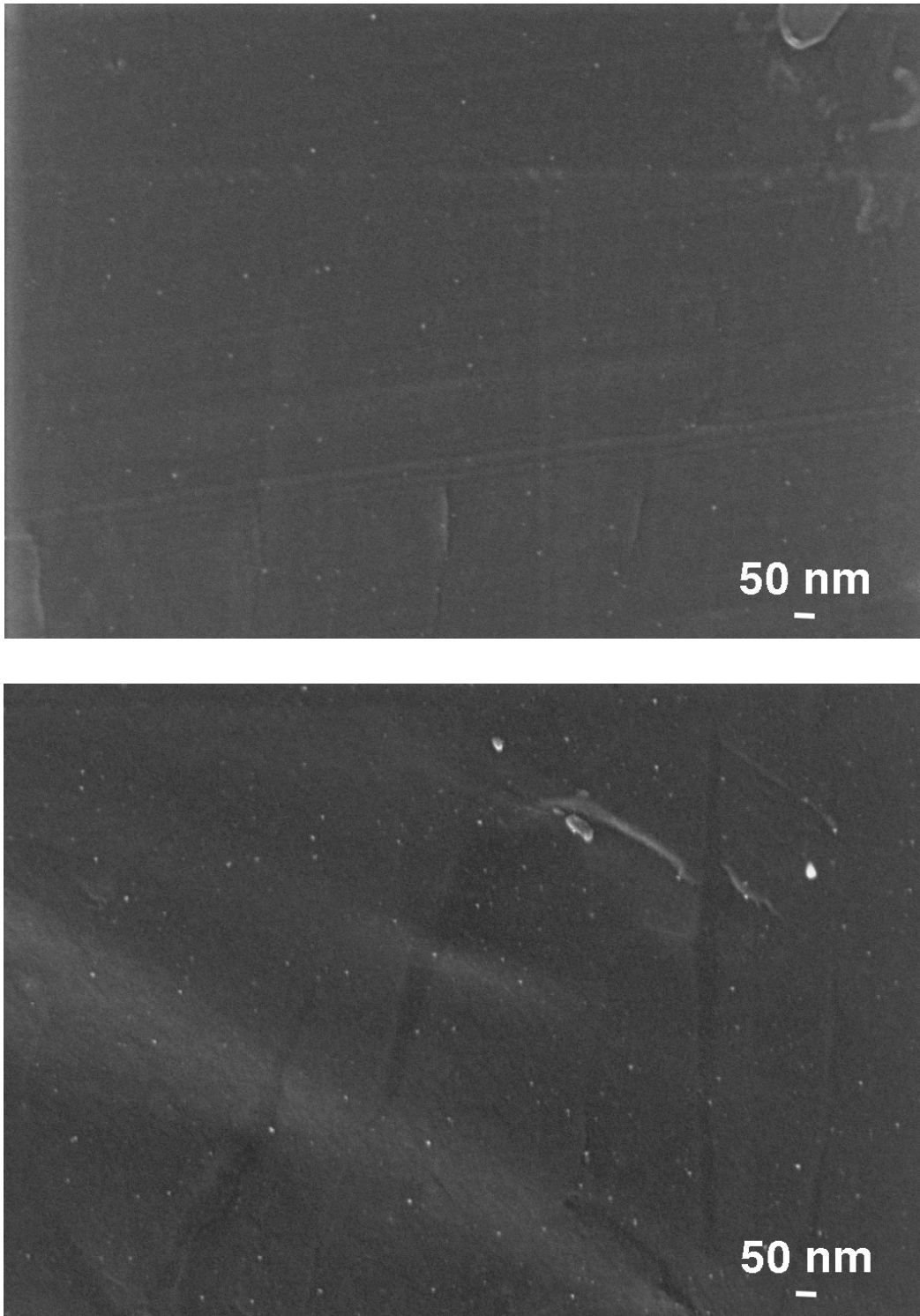


**Fig. 2-6.** SEM images of a replica film of sodium acetate trihydrate crystal in different fields of view.

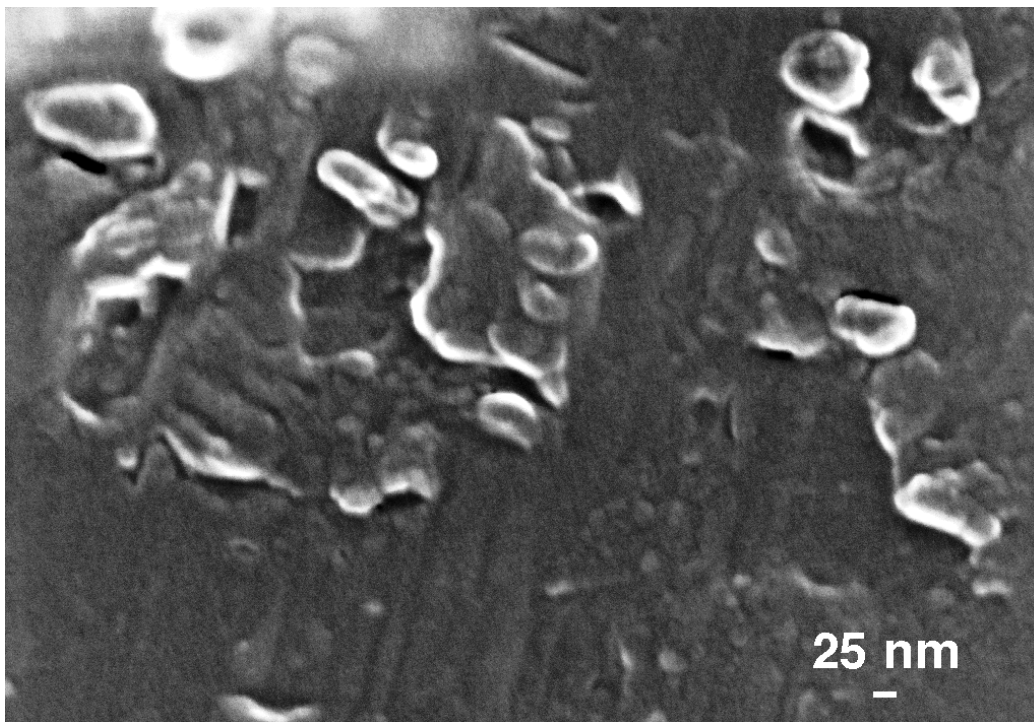
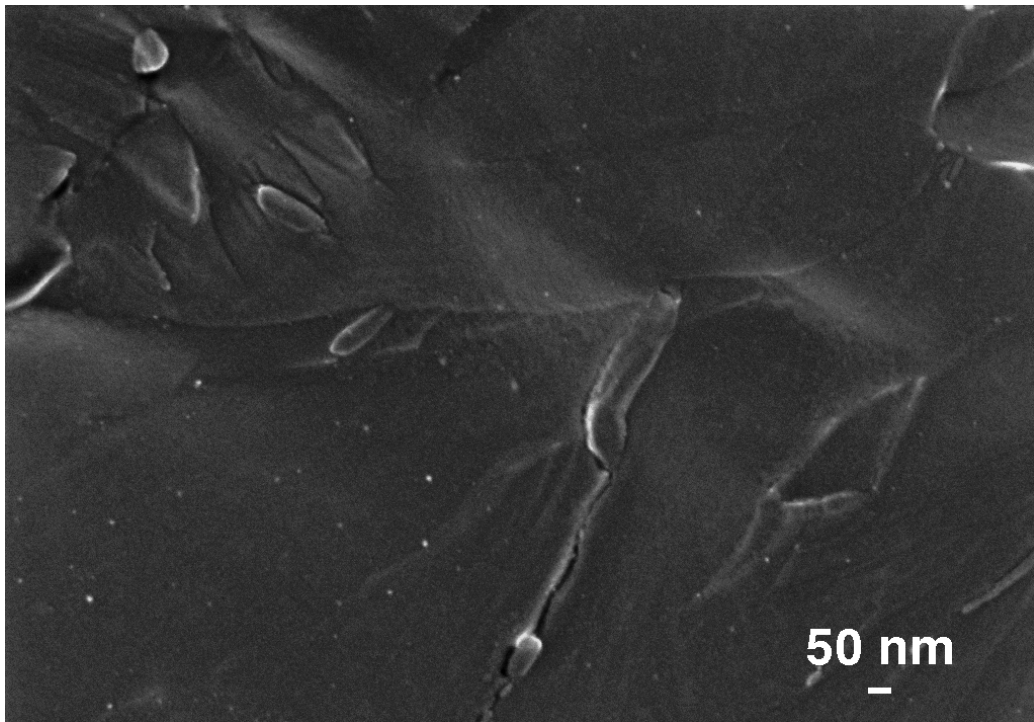
## 2) 過冷却酢酸ナトリウム水溶液の溶液構造

**Fig. 2-7~2-9** は、ガラス化した酢酸ナトリウム水溶液のレプリカ膜の SEM 画像を示す。酢酸ナトリウム水溶液を  $1\text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$  の速度で 341 K から目標温度 (293 K、273 K、および 263 K) まで冷却し、目標温度に 5 分間維持してから急速凍結してガラス化した。**Fig. 2-7** に示す通り、293 K の水溶液には主に 2 つの様相が観察された。1 つは直径 10-20 nm のクラスターで、もう 1 つは、特徴的な構造のない滑らかなゾーンである。クラスターのサイズは、**Fig. 2-6** に示す酢酸ナトリウム三水和物結晶で観察されたサイズと似ている。**Fig. 2-8** に示す通り、273 K では、過冷却水溶液に 3 種類の様相が観察された。1 つ目は、直径 10-20 nm のクラスターである。2 つ目は特徴的な構造のない滑らかなゾーンで、3 つ目はサイズが 50-200 nm の不均一な凝集体である。クラスターのサイズは、**Fig. 2-6** に示す酢酸ナトリウム三水和物の結晶で観察されたサイズと似ている。**Fig. 2-9** に示すように、さらに冷却した 263 K の場合、ガラス化した酢酸ナトリウム水溶液の外観は劇的に変化した。10-20 nm のクラスターと 100-200 nm の凝集体の関係が明確に観察できる。**Fig. 2-6** に示す結晶とは異なり、凝集体は完全には詰まっていない 3 次元の緩やかなネットワークを構成している。273 K のレプリカ膜の画像は、263 K と 293 K の間の中間的な様相を呈している。

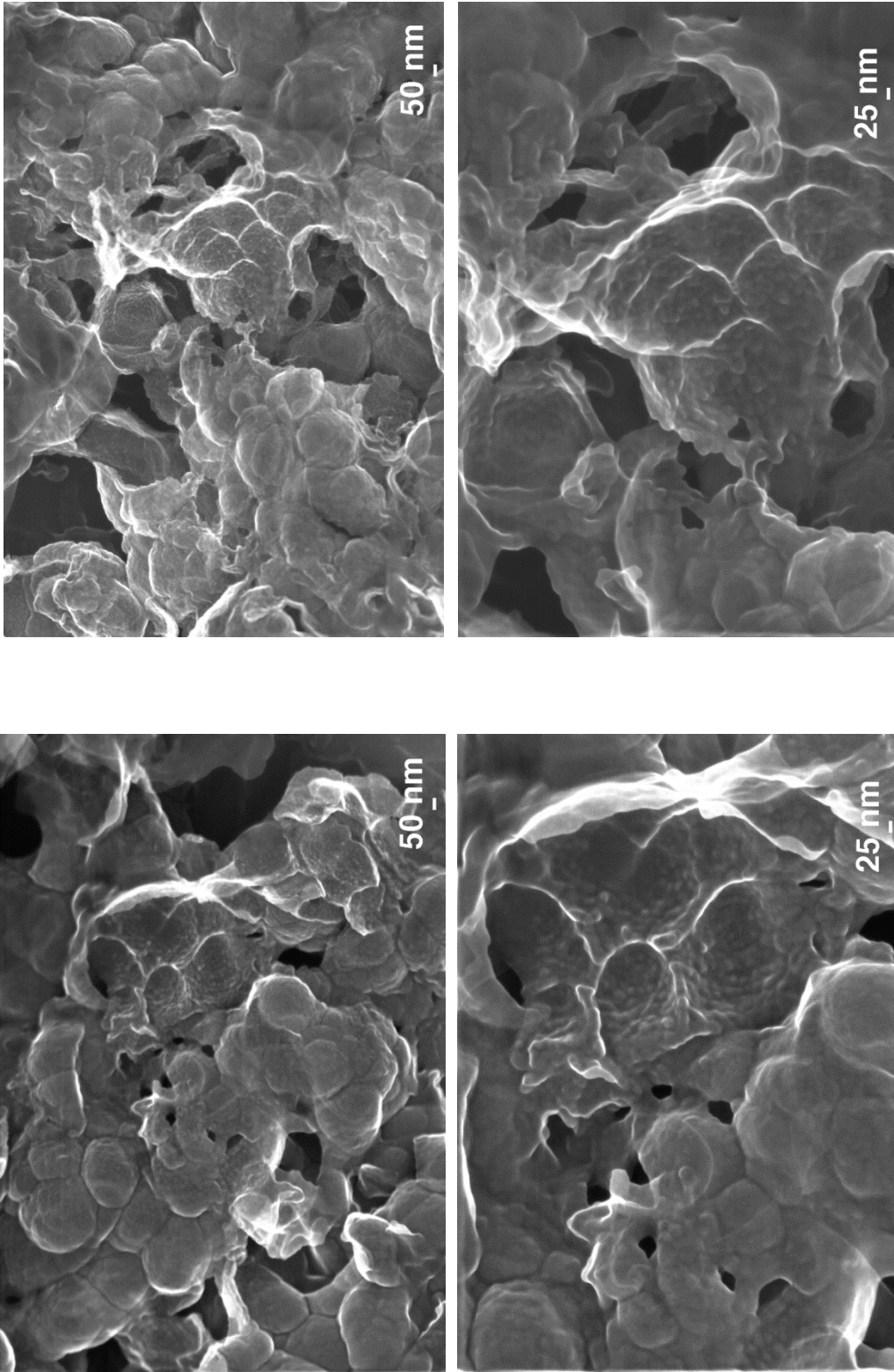
**Fig. 2-7~2-9** の結果は、溶質と水分子が最初にクラスターを形成し、次に微視的に二次凝集体に移行することを示している。凝集体が過冷却度 (過飽和度) に応じてネットワーク構造を形成し、凝集体の充填密度が増加する。これは、上田ら [9] がクエン酸過飽和水溶液で確認したものと類似している。上田らは、クエン酸過飽和水溶液中のクラスターとその凝集体が、回転と衝突、合体と分散を繰り返しながらネットワーク構造を形成することを報告している [9]。



**Fig. 2-7.** SEM images of a replica film of sodium acetate aqueous solution at 293 K in different fields of view.



**Fig. 2-8.** SEM images of replica films of sodium acetate aqueous solution at 273 K. Both are taken with different magnification in different fields of view.



**Fig. 2-9.** SEM images of a replica film of sodium acetate aqueous solution at 263 K. The left and right are different views, and the top and bottom are magnification differences.

### 3) 酢酸ナトリウム三水和物の結晶化メカニズムの推定

Fig. 2-7 に示す通り、酢酸ナトリウム水溶液では、293 K（過冷却度は 38 K）において 100-200 nm の凝集体は存在せず、代わりに、10-20 nm のクラスターがまばらに散在していた。Fig. 2-8 に示すように、273 K では、293 K に類似した領域と、サイズが 50-200 nm の不均一な凝集体の領域が混在していた。均一核生成する温度よりわずかに高い 263 K では、Fig. 2-9 に示すように、100-200 nm の凝集体がネットワーク構造を形成する。263 K での凝集体のサイズは、Fig. 2-6 に示す酢酸ナトリウム三水和物の結晶のサイズとほぼ同じである。

序章の 1-1-4 で述べた通り、晶析の分野では、均一核生成は、不純物のない、理想状態における核生成であり、不均一核生成はゴミ、ほこりを含む異物や容器壁の影響を受けて起こる核生成であるとの考え方がある。しかし、本研究では、意図的に種晶など、過冷却抑制剤を加えずに冷却して結晶化した場合を均一核生成、意図的に過冷却抑制剤を加えて結晶化した場合を不均一核生成と分類する。

酢酸ナトリウム三水和物の均一核生成による結晶化メカニズムは、Ohgaki ら [2] によって提案された概念と類似していると考えられる。Ohgaki ら [2] は、クエン酸水溶液の過飽和度が増加すると、直径約 60 nm の凝集体の数密度が増加し、隣接する凝集体間の相互作用が強くなることを報告した。その結果、凝集体の動的な動きが制限され、凝集体のネットワーク構造が安定化する。酢酸ナトリウム水溶液では、クエン酸水溶液 [2] とは異なり、100-200 nm の凝集体は過冷却がある程度大きくなるまで現れない。過冷却水溶液中のクラスターの凝集挙動の違いは、酢酸ナトリウム三水和物の結晶化において巨大な過冷却を引き起こす。言い換えれば、結晶化の支配的な過程は、酢酸ナトリウム三水和物とクエン酸一水和物とは異なる。前者ではクラスターの凝集であり、後者では凝集体のネットワーク構築である。



## 2-5 TBAB セミクラスレートハイドレート

### 2-5-1 TBAB セミクラスレートハイドレートとは

潜熱蓄熱は古くから冷房用途に応用されており、蓄熱材としては氷が使われていた。しかし、冷房に必要な冷風が 291-293 K 以上であるのに対して、氷の平衡温度は 273 K であり、温度差が大きかった。更に、過冷却の問題があり、水から氷を作る為には 263 K 以下に冷却する必要があるがあった。これは、291-293 K 以上の冷風を得る為に 263 K 以下に冷却する必要があることを意味しており、余分なエネルギーを要する課題があった。

真夏の昼間のピーク電力抑制策として氷蓄冷技術は期待されるものの、上述の通り消費電力に課題があり、広く普及には至っていない。氷蓄冷技術の課題を補う次世代蓄冷材としてクラスレートハイドレートが期待されている。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の他にゲスト分子と呼ばれる適切なサイズの分子が存在すると、ゲスト分子の周囲に複数の  $\text{H}_2\text{O}$  分子が水素結合ネットワークから成るケージ構造を作る固体結晶である。水素結合は結合エネルギーが大きいため、クラスレートハイドレートは潜熱量が大きく、蓄熱材に適している。

クラスレートハイドレートとして歴史的に最も研究されてきたのはメタンハイドレートである。メタンハイドレートは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子から成るケージ構造の中にメタン分子を包接することで生成する固体結晶である。近年、日本近海はもちろん世界各地の海底下や永久凍土層にメタンハイドレートの存在が確認されており、石油・天然ガスに代わる新しい資源として注目されている [29]。結晶構造は、46 個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子が形成するケージ構造 (2 つの 12 面体ケージと 6 つの 14 面体ケージからなる立方晶) が 8 分子のメタンを包接している。メタンハイドレートは、深海の様な低温・高圧の特殊な条件下でなければ生成しない。しかし、ゲスト分子の種類によっては、大気圧下において、273 K よりも高い、283-300 K で相変化するハイドレートもあり、潜熱蓄熱材として注目されている。

その一つとして、テトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) セミクラスレートハイドレートがある。TBAB の分子構造は Fig. 2-10 に示す通りである。TBAB セミクラスレートハイドレートの結晶構造は Fig. 2-11 に示す通りであり、TBAB 分子の 4 本のアルキル鎖の周囲を  $\text{H}_2\text{O}$  分子が囲んでケージ構造を作る結晶である [30]。セミクラスレートハイドレートとは、ゲスト分子がケージ構造を形成する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の一部を置換するタイプのハイドレートである。TBAB の場合には、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を置換する原子として窒素原子と臭素原子が該当する。

セミクラスレートハイドレートが形成された際に、TBAB 分子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子が過不足なく結晶を作る濃度を調和濃度という。TBAB の調和濃度は約 40 wt% であり、TBAB と  $\text{H}_2\text{O}$  分子がおおよそ TBAB :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 26 の比 (水和数 26) で構成される。水和数 26 の TBAB セミクラスレートハイドレートが正方晶であることは明らかではあるが、正確な結晶構造はまだ明確には解き明かされていないため、ここでは構造が解き明かされている TBAB :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 38 (水和数 38) の結晶構造を Fig. 2-11 として紹介した [30]。

水和数 26 の TBAB セミクラスレートハイドレートは平衡温度が 285.6 K であり、空調の冷房用途に好適である。しかしながら、過冷却が大きいという課題がある。示差走査熱

量測定 (Perkin-Elmer, DSC-8500) による  $\text{H}_2\text{O}$  と TBAB 40 wt%水溶液の熱物性を Fig. 2-12 に示す。

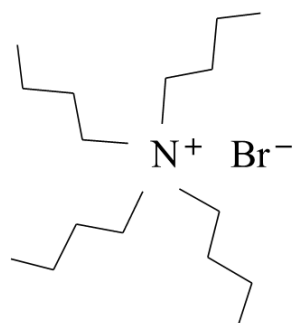


Fig. 2-10. Molecular structure of tetra-*n*-butyl ammonium bromide.

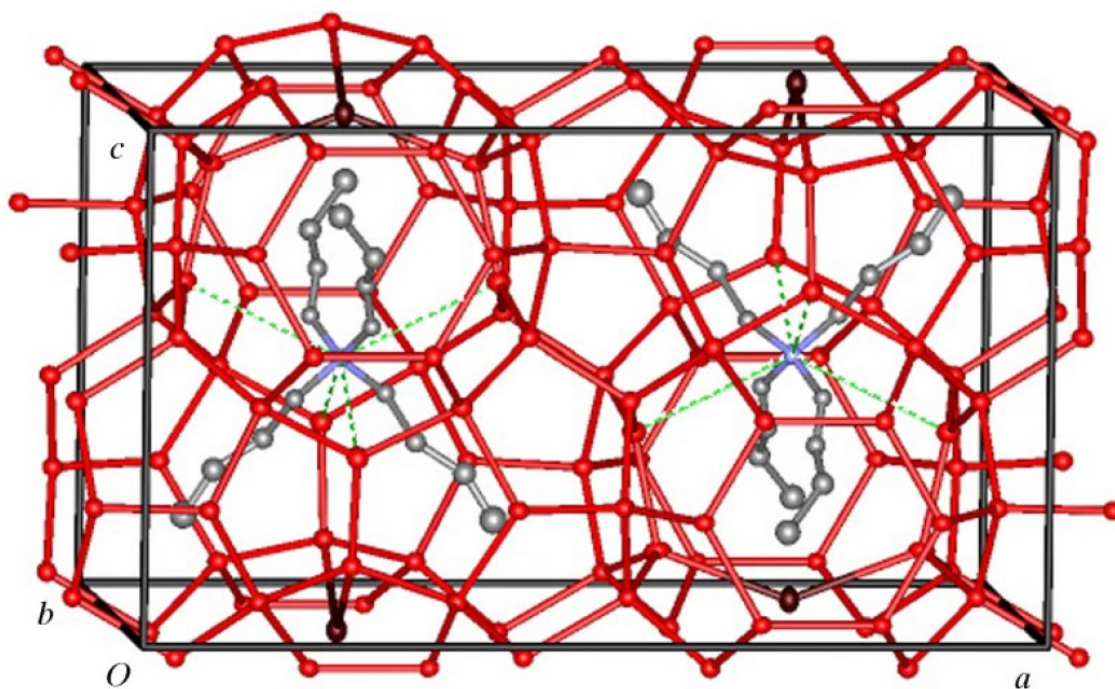


Fig. 2-11. TBAB semi-clathrate hydrate crystal,  $\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ . The unit cell is indicated by solid lines. Br atoms and water molecules form the cage structure. Tetra-*n*-butylammonium is located at the centre of four cages (part of the cage structure is broken, as indicated by dashed lines). H atoms have been omitted for clarity. Reprinted from [30]. Copyright 2005, reproduced with permission of the International Union of Crystallography.

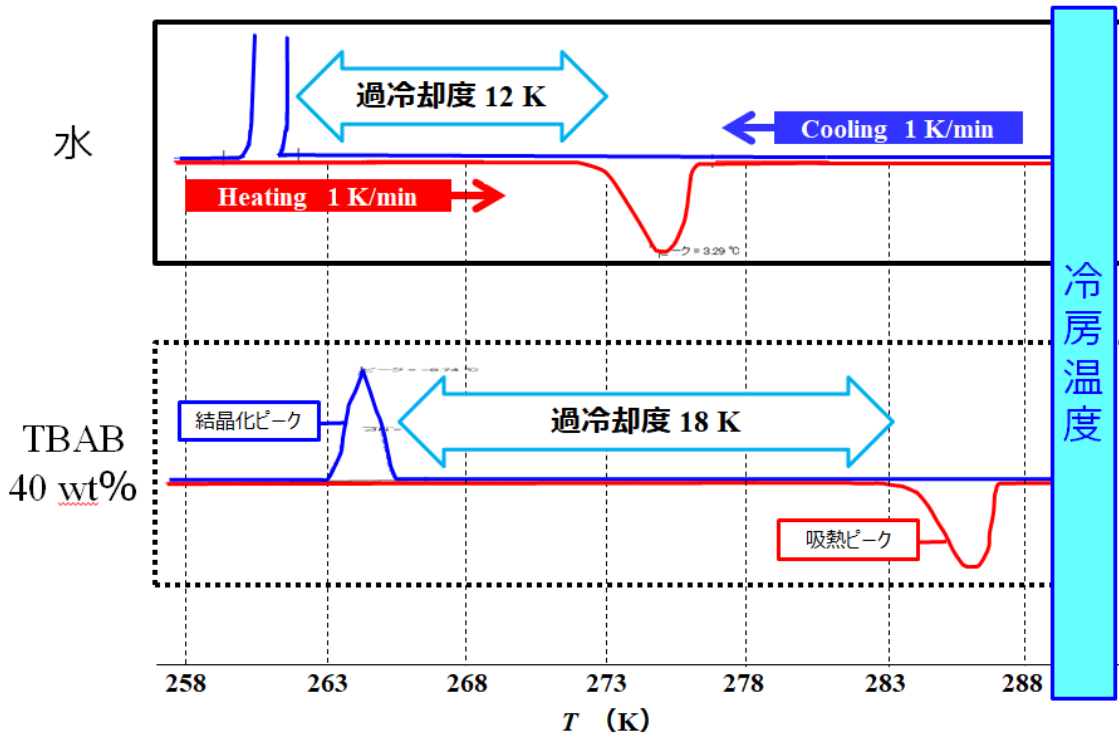


Fig. 2-12. Thermophysical properties of water and TBAB 40 wt% aqueous solution.

冷房に必要な 291-293 K 以上の冷風を得るには、熱交換を考慮すると、289-291 K の潜熱が求められる。氷の平衡温度は 273 K であるため、16 K の温度差がある。しかも、Fig. 2-12 に示す通り、水は過冷却するため、結晶化させて氷を作るためには 261 K まで冷却する必要があり、温度差は 28 K まで拡大する。

それに対して、TBAB セミクラスレートハイドレートの平衡温度は、285.6 K であるため温度差は 4 K 程であり、好ましい。ところが、TBAB 40 wt% 水溶液は過冷却が大きいため、結晶化させて TBAB セミクラスレートハイドレートを作るためには、265 K まで冷却する必要があり、温度差は 24 K である。即ち、平衡温度が冷房温度に近いという TBAB セミクラスレートハイドレートの利点は、過冷却によって相殺されている。結果として、結晶化させて蓄冷するためのエネルギーは氷と大差がないことになる。

平衡温度が冷房温度に近いという TBAB セミクラスレートハイドレートの利点を活かすためには、過冷却の抑制が不可欠である。

## 2-5-2 圧力を利用した核生成の可能性

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

Sugahara et al., J. Chem. Eng. Data 62 (2017) 2721-2725.

## 1) 実験方法

本研究で使用した材料を **Table 2-5** に記す。それらは全て、精製することなく使用した。

Table 2-5

Information on the chemicals used in the present study.

| Chemical name                                  | Source                                 | Mole fraction purity |
|--|--|----------------------|
| Tetrafluoromethane(CF <sub>4</sub> )           | Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.            | > 0.99999            |
| Tetra- <i>n</i> -butyl ammonium bromide (TBAB) | FUJIFILM Wako Pure Chemical Industries | >0.98                |
| Water  | FUJIFILM Wako Pure Chemical Industries | >0.9999              |

高圧セル (最大使用圧力、100 MPa) を備えた微小熱示差走査熱量計 microDSC (Setaram、microDSCVII evo) を用いて、最大 80 MPa の圧力で TBAB セミクラスレートハイドレート の熱力学的安定性と分解エンタルピーを調べた。モル分率  $x_{\text{TBAB}} = 0.0356 \pm 0.0003$  (質量分率  $w_{\text{TBAB}} = 0.398 \pm 0.002$ ) の TBAB 水溶液を、電子天秤 (島津製作所、BL-220H) で調製した。TBAB 濃度は、TBAB·26H<sub>2</sub>O の調和濃度として、文献 [31] ( $w_{\text{TBAB}} = 0.40$ ) および文献 [32] ( $w_{\text{TBAB}} = 0.404 \pm 0.004$ ) で報告されている値よりわずかに小さく、文献 [33] ( $w_{\text{TBAB}} = 0.35$  から  $0.37$ ) で報告されている値より大きい。

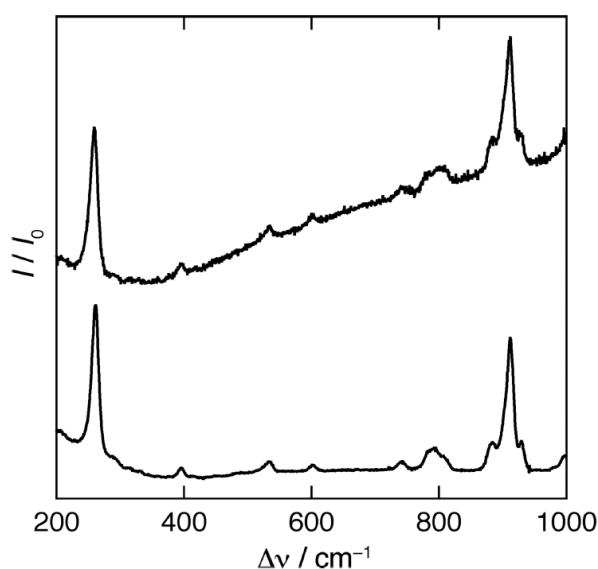
調製した TBAB 水溶液約 20 mg をマイクロシリンジ (Hamilton 80400) を用いて DSC セルに注入した。TBAB 水溶液の正確な質量は、不確かさ 0.02 mg の電子天秤 (A&D、BM-22) で測定した。溶液の溶存空気は CF<sub>4</sub> で 3 回パーズして除いた。DSC のサンプルセルと参照セルの両方に同時に所望の圧力まで CF<sub>4</sub> を導入した後、炉の温度を 0.5 K·m<sup>-1</sup> の冷却速度で 258.2 K に冷却した。温度は 258.2 K で 10 分間保持され、その後、0.1 K·m<sup>-1</sup> の加熱速度で 295.2 K に加熱した。平衡温度を DSC で決定する場合、加熱速度の影響は無視できない場合がある。その影響を最小限に抑えるために加熱速度は冷却速度よりも遅くした。効果を確認するために、0.05 および 0.1 K·m<sup>-1</sup> の加熱速度での 0.1 MPa の平衡温度を比較した。得られた結果は、温度測定の不確かさの範囲内で一致した。圧力は圧力計 (Valcom, VPRT, 最大不確かさ 0.4 MPa) で測定した。温度の上昇速度に起因する圧力変動は、圧力計の不確かさの範囲内であった。

microDSC のキャリブレーションは専用のジュール熱キャリブレータ (Setaram, EJ3) で行った。さらに、基準として H<sub>2</sub>O を採用した。分解エンタルピーの不確かさは 2 J·g<sup>-1</sup> 未満

である。

本研究では、加圧媒体としてテトラフルオロメタン ( $\text{CF}_4$ ) を採用した。sI クラスレート水ドレート形成 [34] する  $\text{CF}_4$  分子は、70 MPa 未満の圧力では sI  $\text{CF}_4$  水ドレートの小( $5^{12}$ ) ケージに入らない [35]。さらに、 $\text{CF}_4$  の気液臨界温度は 227.6 K である [36]。つまり、 $\text{CF}_4$  自体は現在の実験温度範囲 (258.2-295.2) K では相転移がない。 $\text{CF}_4$  は、小( $5^{12}$ ) ケージが空いている TBAB セミクラスレート水ドレートシステムの圧力効果の調査に最適な加圧媒体の1つである。

$\text{CF}_4$  使用の唯一の欠点は、水溶液への  $\text{CF}_4$  の溶解性であり、これは  $\text{H}_2\text{O}$  の活性にわずかに影響する。TBAB セミクラスレート水ドレート中の  $\text{CF}_4$  の非占有率を確認するために、 $\text{CF}_4$  加圧下で調製した TBAB セミクラスレート水ドレートのラマンスペクトルを大気圧下で調整したものと比較した。ラマン分光測定にはマルチチャンネル CCD 検出器 (Jasco, NRS-1000) を備えたレーザーラマンマイクロプローブ分光計を使用した。温度制御ステージ (Linkam Scientific Instruments, THMS600) を使用しながら、ダイオードポンプ固体 (DPSS) レーザー (Cobolt, Fandango) を、大気圧・110 K でサンプルに照射し、後方散乱光を同じレンズで取り込んだ。DPSS レーザーの波長は 514.5 nm で、出力は 100 mW とした。得られたラマンスペクトルを Fig. 2-13 に示す。両方のスペクトルは非常に似ている。 $\text{CF}_4$  で約 80 MPa に加圧された TBAB セミクラスレート水ドレートのスペクトルには、 $\text{CF}_4$  分子に由来するピークは含まれていない。一般に、 $\text{CF}_4$  に由来する強いピークは、 $\text{CF}_4$  流体相において約 435、631、および 909  $\text{cm}^{-1}$  で検出される [37]。小( $5^{12}$ ) ケージの  $\text{CF}_4$  に由来するピークは、80 MPa で約 917  $\text{cm}^{-1}$ 、150 MPa で約 918  $\text{cm}^{-1}$  に検出される [35]。



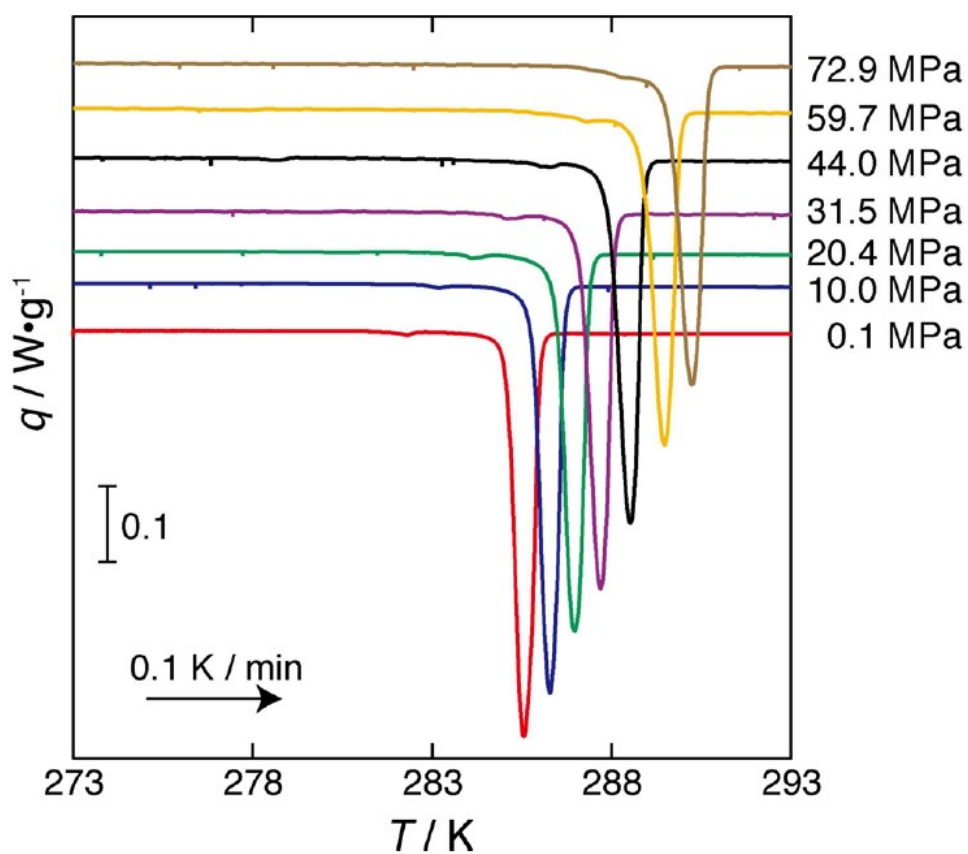
**Fig. 2-13.** Raman spectra (intensity  $I$ , Raman shift  $\Delta\nu$ ) of TBAB semiclathrate hydrates prepared under  $\text{CF}_4$  pressurization at approximately 80 MPa (top) and at 0.1 MPa (bottom). The spectra were recorded at 0.1 MPa and 110 K.

## 2) 結果と考察

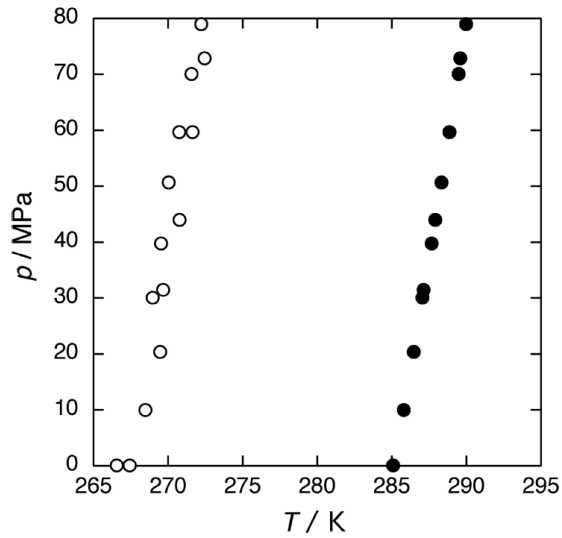
さまざまな圧力における TBAB セミクラスレートハイドレートの分解時の DSC 曲線を **Fig. 2-14** に示す。TBAB セミクラスレートハイドレートの平衡温度は圧力に依存する。また、正方晶 TBAB セミクラスレートハイドレートの分解エンタルピーは圧力に依存せず、 $(192 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  (TBAB $\cdot$ 26H<sub>2</sub>O) である。本研究で得られた 0.1 MPa での平衡温度と分解エンタルピーは文献 [31,32,38-40] とよく一致する。

分解開始温度 (onset) を示した **Fig. 2-15** の通り、正方晶 TBAB セミクラスレートハイドレートの分解温度の圧力依存性の勾配 ( $dp/dT$ ) は正である。正の勾配 ( $dp/dT$ ) は、氷の形成とは異なり、TBAB セミクラスレートハイドレートの形成における体積収縮を示す。さらに、一定温度での圧力誘起核生成 [41] が可能である。文献 [42] によれば、最大 20.9 MPa の高圧で  $w_{\text{TBAB}} = 0.10$  の TBAB セミクラスレートハイドレートの分解温度は負の勾配 ( $dp/dT$ ) を持つ。(TBAB セミクラスレートハイドレート + 氷 + 水溶液) の共晶温度は、氷 Ih の融解曲線が負の勾配を持っているため、高圧で低下する。共晶濃度  $w_{\text{TBAB}} = 0.06$  に近い  $w_{\text{TBAB}} = 0.10$  の高圧平衡は、 $w_{\text{TBAB}} = 0.398 \pm 0.002$  の挙動と反対の挙動を示す。より詳細には、様々な TBAB 濃度における追加実験が必要である。

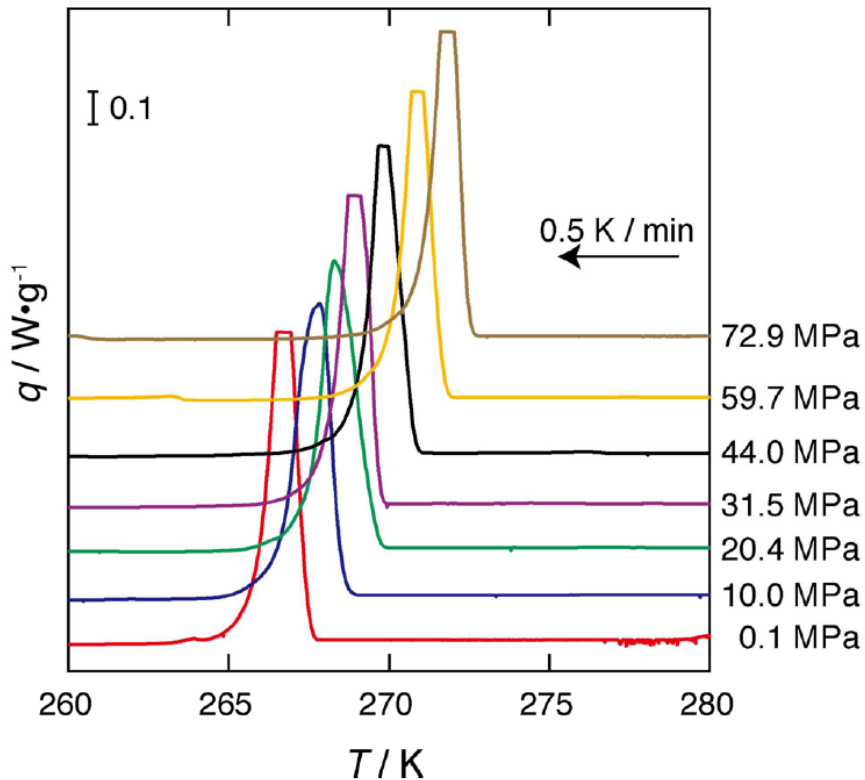
**Fig. 2-16** に、さまざまな圧力での TBAB セミクラスレートハイドレート核生成の DSC 曲線を示す。核生成の熱流は、microDSC の検出限界を超えたため、核生成の開始温度のみに注目した。冷却速度  $0.5 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  と  $1.0 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  の結果に有意差は観察されなかった。核生成温度は圧力に依存し、圧力の増加とともに増加する。勾配 ( $dp/dT$ ) は、**Fig. 2-15** に示すように、TBAB セミクラスレートハイドレート分解の勾配と非常に似ている。これらの結果は、圧力が TBAB セミクラスレートハイドレート核生成の駆動力として機能することを示す。最大許容過冷却度に対応する分解と核生成の温度差を **Fig. 2-17** に示す。これは  $(17.7 \pm 0.7) \text{ K}$  であり、圧力に依存しない。



**Fig. 2-14.** DSC curves (heat flow  $q$ , temperature  $T$ ) of the TBAB semiclathrate hydrate dissociation pressurized with  $CF_4$  at 0.1, 10.0, 20.4, 31.5, 44.0, 59.7, and 72.9 MPa (from bottom to top). Each curve was vertically shifted to be easily recognized.

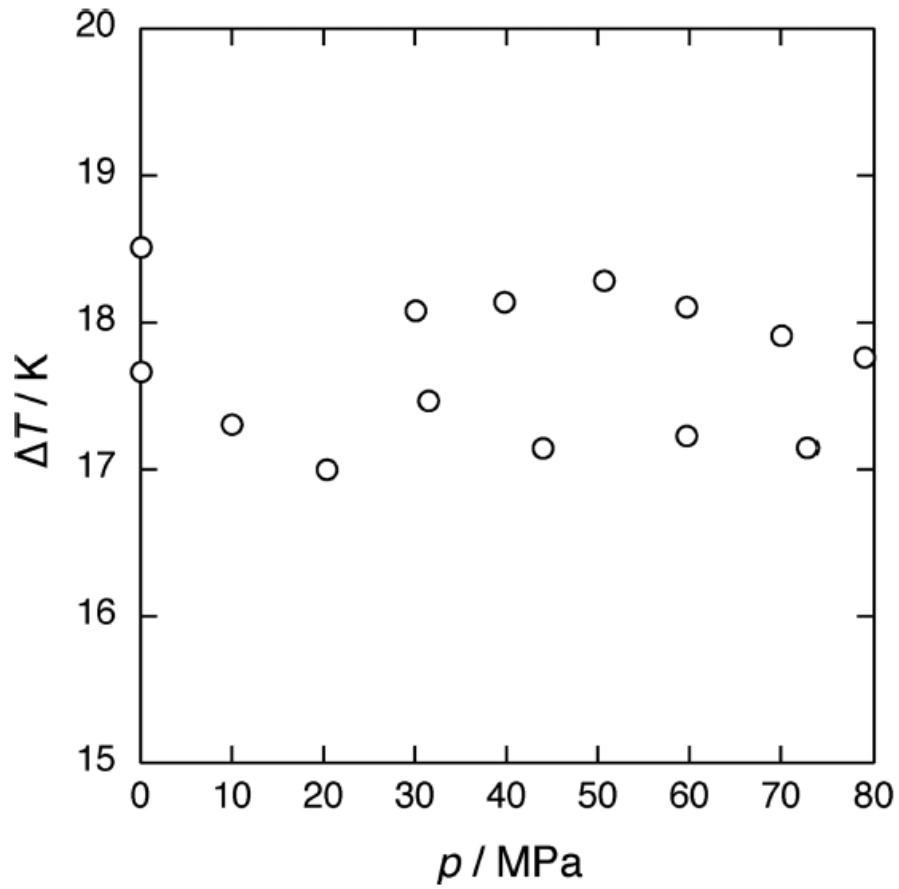


**Fig. 2-15.** Pressure ( $p$ )–temperature ( $T$ ) relations of the dissociation (●) and spontaneous nucleation (○) of TBAB semiclathrate hydrates (TBAB·26H<sub>2</sub>O) pressurized with CF<sub>4</sub>. The onset temperatures of dissociation and nucleation in the DSC curves were adopted in the plot.



**Fig. 2-16.** DSC curves of the TBAB semiclathrate hydrate nucleation pressurized with CF<sub>4</sub> at 0.1, 10.0, 20.4, 31.5, 44.0, 59.7, and 72.9 MPa (from the bottom to the top). Some of the heat flows in nucleation exceeded the detection limit. Each curve was vertically shifted to be easily recognized.





**Fig. 2-17.** Pressure effect of the maximum allowable degree of supercooling ( $\Delta T$ ) in TBAB semiclathrate hydrate nucleation (TBAB $\cdot$ 26H<sub>2</sub>O) under CF<sub>4</sub> pressurization.

## 2-6 TBAB 水溶液の溶液構造

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

Machida et al., CrystEngComm. 20 (2018) 3328-3334.

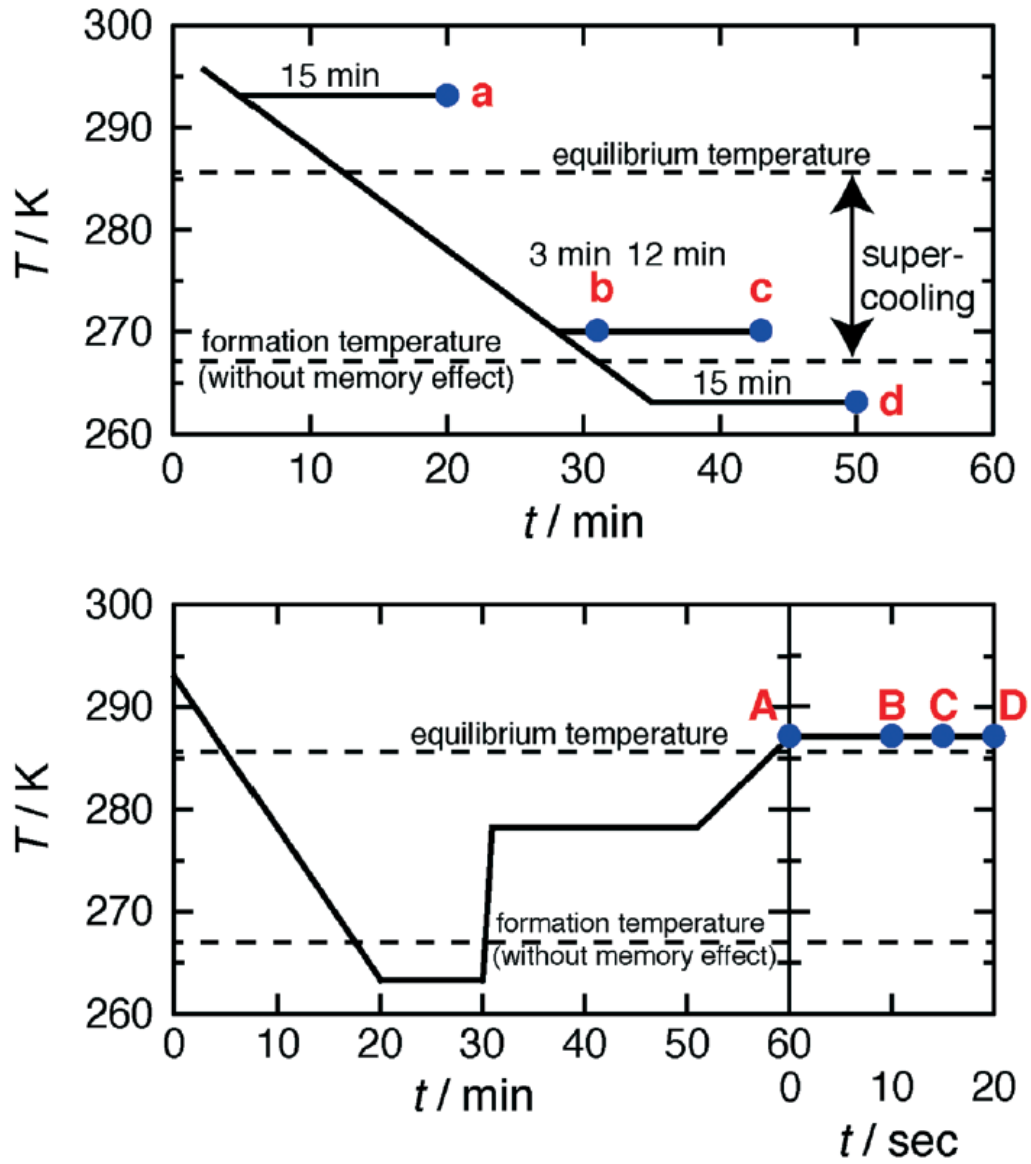
### 2-6-1 実験方法

#### TBAB セミクラスレートハイドレートの形成および分解プロセスの SEM 観察

TBAB 40 wt%水溶液は、TBAB (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation、特級、純度 >0.98) およびイオン交換水 (抵抗率 18.03 M $\Omega$ cm) から調製した。TBAB 水溶液の液滴 (約 1 mg) を、内径 1 mm の半球形のくぼみを持つ Pt セルに入れた。TBAB セミクラスレートハイドレートの形成 (サンプル a-d) または分解 (サンプル A-D) の各実験で各々4つの Pt セルを濃度の変化を避けるためにシャーレで覆い、温度プログラミング機能を有する恒温槽 (Espec、SU-241) に入れた。

ハイドレート形成プロセスでは、**Fig. 2-18** (上) に示す様に最初のサンプルを 1.0 K $\cdot$ m<sup>-1</sup> の冷却速度で約 298 K から 293.2 K に冷却し、15 分間保持した (ポイント「a」) 後、113 K の平衡温度の液体 2-メチルブタンに浸漬して急速凍結し、レプリカ膜を調製した。同様に、2 番目と 3 番目のサンプルは 270.2 K (過冷却度  $\Delta T = 15.4$  K) に冷却し、3 分保持した後 (ポイント「b」) および 15 分保持した後 (ポイント「c」) に急速凍結した。4 番目のサンプルは 263.2 K ( $\Delta T = 22.4$  K) に冷却し、15 分保持した後 (ポイント「d」) に急速凍結した。4 番目のサンプルでは、冷却中に TBAB セミクラスレートハイドレートが形成されたため、溶液ではなく、TBAB セミクラスレートハイドレートの結晶の構造を反映したものである。

分解プロセスでは、**Fig. 2-18** (下) に示す様に 1.0 K $\cdot$ m<sup>-1</sup> で 263.2 K に冷却して形成されたハイドレートは、次に 287.2 K (263.2 K から 278.2 K まで 15 K $\cdot$ m<sup>-1</sup> で昇温し、その後、278.2 K から 287.2 K まで 1.0 K $\cdot$ m<sup>-1</sup> で昇温) において完全に分解した。温度が 287.2 K に達した後、0 秒のポイント「A」、10 秒のポイント「B」、15 秒のポイント「C」、20 秒のポイント「D」の間、287.2 K に保持し、その後、急速凍結した。



**Fig. 2-18.** Sample collecting points in the hydrate formation (top) and decomposition (bottom) processes for the freeze-fracture replica method. Obtained SEM images are shown in **Figs. 2-19** and **2-20**, respectively.

## 2-6-2 結果と考察

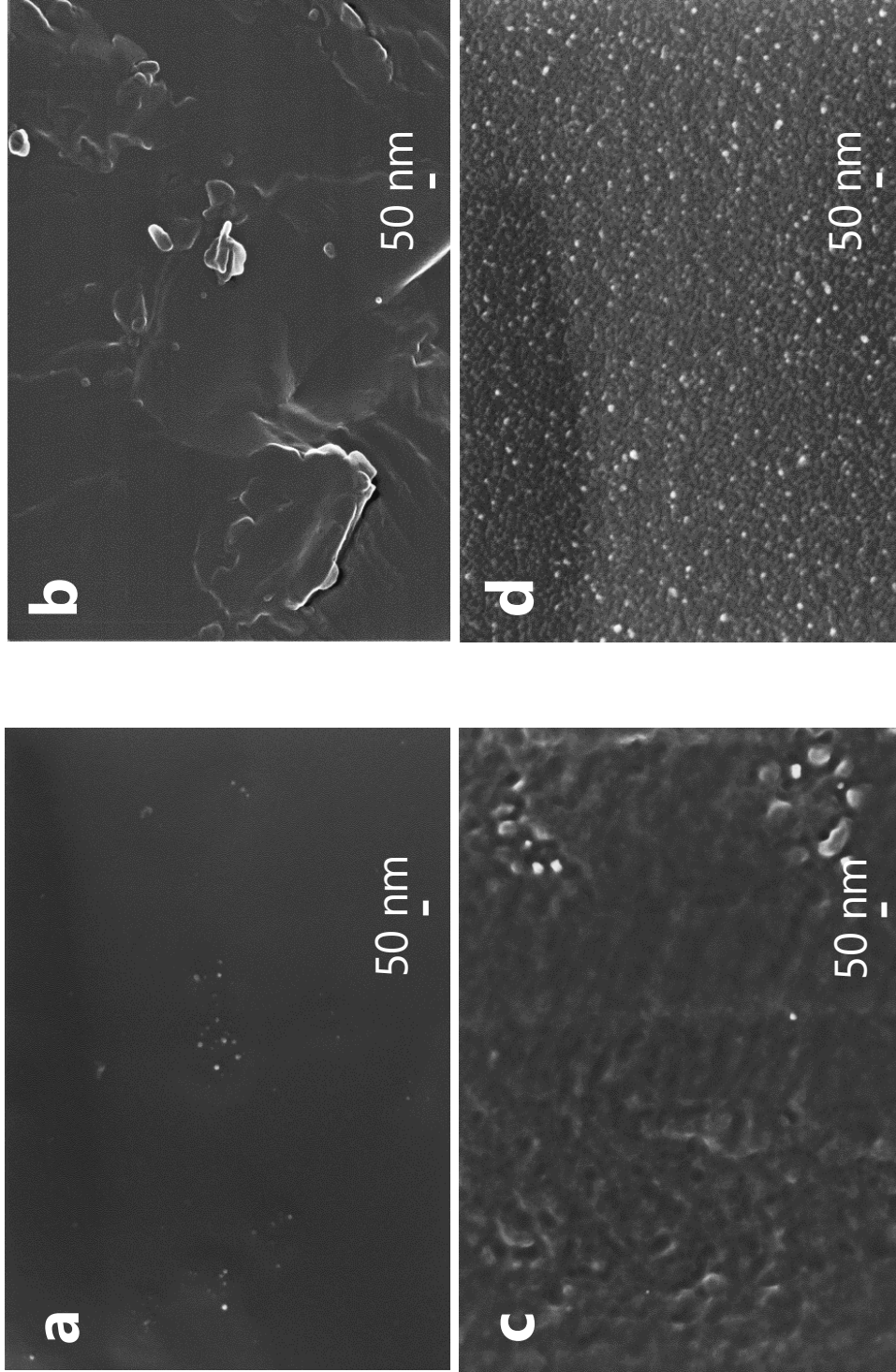
## 1) ハイドレート形成プロセスにおける TBAB 水溶液の構造変化

**Fig. 2-19** は、ガラス化した TBAB 水溶液 (a)、(b)、(c) および TBAB セミクラスレートハイドレートの結晶 (d) の微細構造を反映したレプリカ膜の SEM 画像を示す。**Fig. 2-18** (上段) に示すように、溶液を 293.2 K (a)、270.2 K (b および c)、および 263.2 K (d) の目標温度に冷却し、各目標温度で保持してから急速凍結した。**Fig. 2-19 d** に示す様に、263.2 K では、TBAB セミクラスレートハイドレートはクラスターが充填された構造である。クラスターの平均サイズは直径 10-20 nm で、クエン酸一水和物結晶 [1,2,9]、CO<sub>2</sub> クラスレートハイドレート結晶 [43]、および酢酸ナトリウム三水和物結晶 (**Fig. 2-6**) のクラスターサイズとよく一致した。**Fig. 2-19 a** に示す通り、分解温度より 8.0 K 高い 293.2 K では、レプリカ膜にはほとんど構造がなく滑らかで、ごく少数のクラスターが散在している。クラスターのサイズは、**Fig. 2-19 d** の TBAB セミクラスレートハイドレート結晶で観察されたサイズと同等である。**Fig. 2-19 b** に示す通り、270.2 K ( $\Delta T$  は 15.0 K) で 3 分間保持すると、直径約 60-100 nm のクラスター凝集体が観察された。**Fig. 2-19 c** に示す通り、15 分間保持すると、クラスター凝集体で構成される緩やかなネットワークが徐々に現れる。過冷却状態においては、クラスターの数密度の増加に伴い、約 10-20 nm のクラスターで構成されるぼやけたクラスター凝集体が一時的に生成された。

**Fig. 2-19** の観察結果は、TBAB セミクラスレートハイドレートの形成メカニズムを明らかにしている。分解温度よりも高い温度では、クラスターなどの構造体はほとんど存在しない。過冷却が進むと、クラスター、クラスター凝集体、およびネットワーク構造がこの順序で出現する。クラスターが密集すると、セミクラスレートハイドレートが形成される。上田ら [9] は、過飽和水溶液中のクラスターとその凝集体が、回転と衝突、合体と分散を繰り返しながらネットワーク構造を形成することを報告している。TBAB セミクラスレートハイドレートの形成挙動も類似している。唯一の違いは、TBAB セミクラスレートハイドレート結晶が、球状のクラスター凝集体ではなく、クラスターのみで構成されていることである。最近、タンパク質と無機の結晶について、同様の核生成挙動が液体セルを用いた時間分解型透過電子顕微鏡により観察された [44-49]。

一連の観察結果を考察すると、次の様な仮説も考えられる。液相を構成する溶媒も溶質も激しく分子運動している。過冷却溶液中では結晶の前駆体と位置付けられる分子の集合体も常に揺らいでおり、生成と消滅を繰り返している。過冷却の初期過程ではこの揺らぎの中で溶媒・溶質間での分子間相互作用がある瞬間に局所的に強い部位が出現する。**Fig. 2-19 b,c** はそういった瞬間を切り取ったとも考えられる。過冷却が進行して分子間相互作用が系内全域で均等に強くなり、粘性も高くなってくると、クラスターが生成している時間が消滅している時間よりも明らかに大きくなり、クラスター形状が明確になってくる。更に過冷却が進行してクラスターが消滅している時間が十分に小さくなると結晶化に至る。

仮説を検証するためには凍結切断レプリカ法の様な瞬間を切り取る分析手法とは別に、液中 TEM などの連続的な観察・分析手法が必要である。

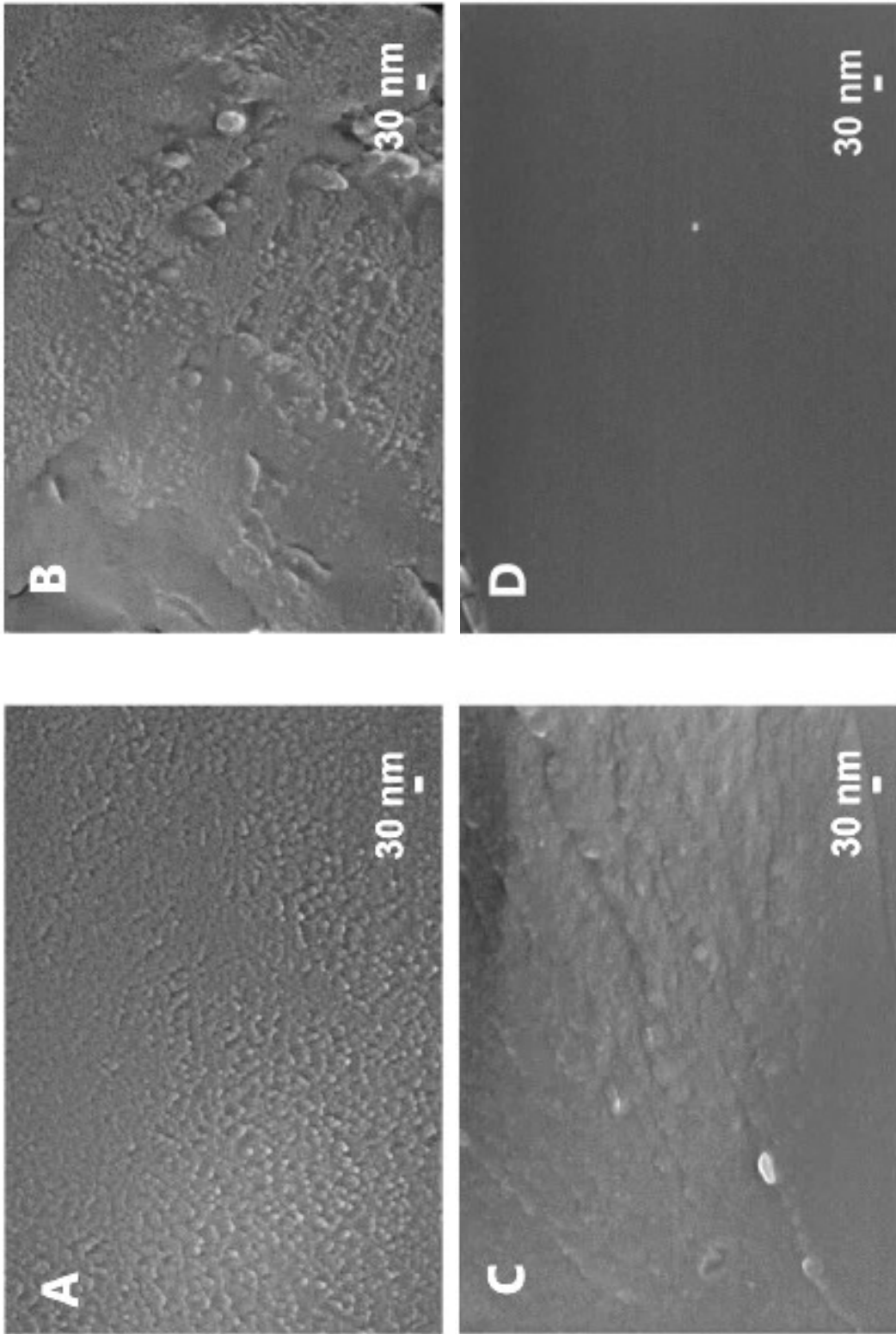


**Fig. 2-19.** SEM images of replica films precisely reflecting the microstructures in the TBAB aqueous solution (a–c) and the TBAB semiclathrate hydrate (d). Sample (a) was collected at  $T_{\text{hold}} = 293.2$  K (7.6 K higher than the decomposition temperature) and holding period  $t_{\text{hold}} = 15$  min. Samples (b) and (c) were collected at  $T_{\text{hold}} = 270.2$  K (15.4 K supercooling) and  $t_{\text{hold}} = 3$  min and  $t_{\text{hold}} = 15$  min, respectively. Hydrate sample (d) was collected at 263.2 K after hydrate formation around 267 K.

## 2) 分解プロセスにおける TBAB セミクラスレートハイドレートの構造変化

**Fig. 2-20** は、TBAB セミクラスレートハイドレートの分解プロセスにおけるレプリカ膜の SEM 画像を示す。TBAB セミクラスレートハイドレートサンプルを、 $1.0 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$  で 278.2 K から 287.2 K に加熱し、287.2 K にて 0 秒 (A)、10 秒 (B)、15 秒 (C)、20 秒 (D) の間、保持してから、急速凍結してガラス化した。**Fig. 2-20 A** に示す通り、287.2 K に達した直後は直径約 10-20 nm のクラスターは全体に均一に分布していた。**Fig. 2-20 B** および **C** に示す通り、287.2 K にて時間が経過すると、クラスターは全体的に収縮し、部分的に 60 nm より大きく拡大した。287.2 K にて 20 秒経過した **Fig. 2-20 D** では、粒界は無くなり、構造的特徴は消失した。その結果、残留クラスターの数はごく僅かになった。

ハイドレートの形成と分解の両過程において可逆的な挙動が観察された。前者では、過冷却水溶液中においてクラスターの生成および高密度化が進行し、後者では、TBAB セミクラスレートハイドレートを構成するクラスターの収縮（一部は一時的に膨張）が進み、最終的に消滅する。TBAB セミクラスレートハイドレートの生成と分解は、それぞれクラスター単位の凝集挙動と離散挙動に密接に関連している。



**Fig. 2-20.** SEM images of replica films prepared from the TBAB aqueous solution at different  $t_{\text{hold}}$ : 0 s (A), 10 s (B), 15 s (C), and 20 s (D) and  $T_{\text{hold}} = 287.2$  K.

## 2-7 結言

酢酸ナトリウムやTBABセミクラスレートハイドレートの水溶液の溶液構造を凍結切断レプリカ法で観察した結果、何れも直径 10-20 nm のクラスターが観察された。同様に結晶の微細構造を観察すると、何れも同サイズのクラスターが密に詰まった構造であったが、結晶化に至る過程には明確な差異があった。酢酸ナトリウムはクラスターが凝集して 1 次凝集体となり、1 次凝集体が更に 2 次凝集体を形成する、「クラスター凝集プロセス」を経て結晶化した。それに対して、TBAB セミクラスレートハイドレートでは、わずかに凝集体がみられるものの、主に直径 10-20 nm のクラスターの数密度が増えて単純に凝集が進行した。個々の特徴を下記に記す。

- (1) 酢酸ナトリウム三水和物の平衡温度より 38 K 低い 293 K において、酢酸ナトリウム水溶液中にクラスター（直径 10-20 nm）が存在する。それ以外には、溶液構造としてはこれといった特徴が見られない。273 K では、293 K と比較して、凝集体（サイズ 50-200 nm）が部分的に観察されるが、クラスターには構造的な規則性は存在しない。さらに過冷却して 263 K になると、クラスターの割合が増加し、クラスターの凝集体（直径 100-200 nm）がネットワーク構造を構築する。
- (2) 酢酸ナトリウム三水和物の単結晶は、直径 100-200 nm の凝集体で構成されている。凝集体は、直径 10-20 nm のクラスターで構成されている。結晶内の凝集体の外観は、263 K における過冷却水溶液の外観と非常によく似ている。結晶内の凝集体は、263 K の過冷却水溶液と比較して、密に詰まっている。
- (3) 酢酸ナトリウム三水和物は大きな過冷却（75 K 以上）を持つ物質としてよく知られている。酢酸ナトリウム水溶液の溶液構造の観察結果は、酢酸ナトリウム三水和物が大きな過冷却を必要とする理由について、水溶液中におけるクラスターの凝集が緩慢なためであることを示唆している。
- (4) 調和濃度の TBAB 水溶液から調製された正方晶 TBAB セミクラスハイドレート（TBAB·26H<sub>2</sub>O）の平衡分解温度は圧力に依存し、平衡曲線は圧力と温度の相関図において正の勾配 ( $dp / dT$ ) を有する。正方晶 TBAB セミクラスレートハイドレートの核生成の温度も同様に圧力に依存する。圧力と核生成温度の関係は、圧力と分解温度の関係と同様の勾配を有する。言い換えれば、一定の温度での圧力誘起核生成 [31] は、熱力学的観点から可能である。
- (5) TBAB セミクラスレートハイドレートの形成と分解は、それぞれ 10-20 nm のクラスター単位の凝集挙動と離散挙動に密接に関連している。



**References**

- [1] K. Ohgaki, Y. Makihara, M. Morishita, M. Ueda, N. Hirokawa, Solute clusters in aqueous citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 46 (12) (1991) 3283–3287.
- [2] K. Ohgaki, N. Hirokawa, M. Ueda, Heterogeneity in aqueous solutions: electron microscopy of citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 47 (8) (1991) 1819–1823.
- [3] Y.C. Chang, A.S. Myerson, The diffusivity of potassium chloride and sodium chloride in concentrated, saturated, and supersaturated aqueous solutions, *AIChE J.* 31 (1985) 890–894.
- [4] A.A. Myerson, P.S. Lo, Cluster formation and diffusion in supersaturated binary and ternary amino acid solutions, *J. Crystal Growth* 110 (1991) 26–33.
- [5] R.M. Ginde, A.S. Myerson, Cluster size estimation in binary supersaturated solutions, *J. Crystal Growth* 116 (1992) 41–47.
- [6] Y. Georgalis, A. Zouni, W. Saenger, Dynamics of protein precrystallization cluster formation, *J. Crystal Growth* 118 (1992) 360–364.
- [7] Y. Georgalis, A. Zouni, W. Eberstein, W. Saenger, Formation dynamics of protein precrystallization fractal clusters, *J. Crystal Growth* 126 (1993) 245–260.
- [8] W. Polak, K. Sangwai, Modelling the formation of solute clusters in aqueous solutions of ionic salts, *J. Crystal Growth* 152 (1995) 182–190.
- [9] M. Ueda, N. Hirokawa, Y. Harano, M. Moritoki, K. Ohgaki, Change in microstructure of an aqueous citric acid solution under crystallization, *J. Crystal Growth* 156 (1995) 261–266.
- [10] S. Kim, A.A. Myerson, M. Kohl, Diffusion and cluster formation in aqueous solutions of potassium aluminum sulfate, *J. Crystal Growth* 181 (1997) 61–69.
- [11] H. Uchida, M. Matsuoka, Molecular dynamics simulation of solution structure and dynamics of aqueous sodium chloride solutions from dilute to supersaturated concentration, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 49–54.
- [12] I. Okada, Y. Namiki, H. Uchida, M. Akizawa, K. Itatani, MD simulation of crystal growth of NaCl from its supersaturated aqueous solution, *J. Mol. Liquids* 118 (2005) 131–139.
- [13] D. Erdemir, S. Chattopadhyay, L. Guo, J. Ilabysky, H. Armenitsch, C.U. Segre, A.S. Myerson, Relationship between self-association of glycine molecules in supersaturated solutions and solid state outcome, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 115702.
- [14] B.A. Jawor, B.D. Moore, H.S. Lee, A.V. McCormick, J. Sefcik, Population and size distribution of solute-rich mesospecies within mesostructured aqueous amino acid solutions, *Faraday Discuss.* 167 (2013) 425–440.
- [15] Y. Matsushita, H. Sekiguchi, K. Ichiyonagi, N. Ohta, K. Ikesaki, Y. Goto, Y.C. Sasaki, Time-resolved X-ray tracking of expansion and compression dynamics in supersaturating ion-networks, *Sci. Rep.* 5 (2015) 17647.
- [16] K. Seo, S. Suzuki, T. Kinoshita, I. Hirasawa, Effect of ultrasonic irradiation on the crystallization of sodium acetate trihydrate utilized as heat storage material, *Chem. Eng. Technol.* 35 (6) (2012)

- 1013–1016.
- [17] M.A. Rogerson, S.S.S. Cardoso, Solidification in heat packs: III metallic trigger, *AIChE. J.* 49 (2) (2003) 522–529.
- [18] M. Dannemand, J.M. Schultz, S. Furbo, Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate trihydrate, *Appl. Therm. Eng.* 91 (2015) 671–678.
- [19] J.B. Johansen, M. Dannemand, W. Kong, Jianhua Fan, J. Dragsted, Simon Furbo, Thermal conductivity enhancement of sodium acetate trihydrate by adding graphite powder and the effect on stability of supercooling, *Energy Proc.* 70 (2015) 249–256.
- [20] D.H. Kokate, S.R. Ghorpade, S.P. Deshmukh and A.B. Pandit, Thermal Energy Storage: Its Prospects of Demand Side Energy Management, *International Journal of Innovative Research & Development* 1 (2012) 277–286.
- [21] W. van Helden, M. Yamaha, C. Rathgeber, A. Hauer, F. Huaylla, N. L. Pierrès, B. Stutz, B. Mette, P. Dolado, A. Lazaro, J. Mazo, M. Dannemand, S. Furbo, A. C. Celador, G. Diarce, R. Cuyper, A.K. Haagen, S. Höhle, D. Brüggemann, B. Fumey, R. Weber, R. Köll, W. Wagner, X.D. Frick, P. Gantenbein, F. Kuznik, Applications of Compact Thermal Energy Storage, *Energy Procedia* 91 (2016) 231–245.
- [22] M. Ban, G. Krajačić, M. Grozdek, T. Curko, N. Dui, The role of cool thermal energy storage (CTES) in the integration of renewable energy sources (RES) and peak load reduction, *Energy* 48 (2012) 108–117.
- [23] H. Kumano, T. Hirata, K. Mitsuishi and K. Ueno, Experimental study on effect of electric field on hydrate nucleation in supercooled tetra-*n*-butyl ammonium bromide aqueous solution, *Int. J. Refrig.* 35 (2012) 1266–1274.
- [24] X.J. Shi and P. Zhang, A comparative study of different methods for the generation of tetra-*n*-butyl ammonium bromide clathrate hydrate slurry in a cold storage air-conditioning system, *Appl. Energy* 112 (2013) 1393–1402.
- [25] X. Wang and M. Dennis, An experimental study on the formation behavior of single and binary hydrates of TBAB, TBAF and TBPB for cold storage air conditioning applications, *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 938–946.
- [26] B. Mahmoudi, P. Naeiji, F. Varaminian and M.M. Ghazi, Statistical optimization of hydrate formation conditions of TBAB and THF mixture as a cold storage material for air-conditioning system based on response surface methodology, *Int. J. Refrig.* 69 (2016) 17–27.
- [27] W.F. Green, The “Melting-Point” of hydrated sodium acetate: solubility curves, *J. Phys. Chem.* 12 (1908) 655–660.
- [28] N.V. Sidgwick, J. Alfred, H.R. Gentle, The solubilities of the alkali formates and acetates in water, *J. Chem. Soc. Trans.* 121 (1922) 1837–1843
- [29] T. Sugahara, K. Ohgaki, ガスハイドレートの科学と技術, 化学と教育 60 卷 1 号 (2012) 8-13

- [30] W. Shimada, M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, H. Narita, Tetra-*n*-butylammonium bromide-water (1/38), *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2005, 61, o65–o66.
- [31] H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals, *Fluid Phase Equilib.* 234 (2005) 131–135.
- [32] T. V. Rodionova, V. Y. Komarov, G. V. Villevald, T. D. Karpova, N. V. Kuratieva, A. Y. Manakov, Calorimetric and Structural Studies of Tetrabutylammonium Bromide Ionic Clathrate Hydrates, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 10677–10685.
- [33] K. Sato, H. Tokutomi, R. Ohmura, Phase equilibrium of ionic semiclathrate hydrates formed with tetrabutylammonium bromide and tetrabutylammonium chloride, *Fluid Phase Equilib.* 337 (2013) 115–118.
- [34] E. D. Sloan, C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2008.
- [35] K. Sugahara, M. Yoshida, T. Sugahara, K. Ohgaki, Highpressure phase behavior and cage occupancy for the CF<sub>4</sub> hydrate system, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 326–329.
- [36] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed.; McGraw-Hill: New York, 1986.
- [37] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume I*; National Bureau of Standards: Washington, D.C., 1972.
- [38] W. Shimada, T. Ebinuma, H. Oyama, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, Separation of gas molecules using tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 129–131.
- [39] S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki, Thermodynamic stability of hydrogen+tetra-*n*-butyl ammonium bromide mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1092–1097.
- [40] M. Oshima, M. Kida, Y. Jin, J. Nagao, Dissociation behaviour of (tetra-*n*-butylammonium bromide + tetra-*n*-butylammonium chloride) mixed semiclathrate hydrate systems, *J. Chem. Thermodyn.* 90 (2015) 277–281.
- [41] M. Moritoki, *Fractional Crystallization Process Applying High Pressure*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 5 (1979) 79–84.
- [42] M. Arjmandi, A. Chapoy, B. Tohidi, Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2153–2158.
- [43] M. Murakami, A. Tanaka and K. Ohgaki, Preparation of Replica Film Using Mixed Hydrocarbon Plasma, *Applied Plasma Science* 5 (1997) 90–93.
- [44] T. Yamazaki, Y. Kimura, P. G. Vekilov, E. Furukawa, M. Shirai, H. Matsumoto, A.E.S.V.

## 第 2 章

- Driessche and K. Tsukamoto, Two types of amorphous protein particles facilitate crystal nucleation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 114 (2017) 2154–2159.
- [45] S. Ishizuka, Y. Kimura, S. Yokoi, T. Yamazaki, R. Sato and T. Hama, Self-assembly of  $\text{MoO}_3$  needles in gas current for cubic formation pathway, *Nanoscale* 9 (2017) 10109–10116.
- [46] M.H. Nielsen, S. Aloni, J.J.D. Yoreo, In situ TEM imaging of  $\text{CaCO}_3$  nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways, *Science* 345 (2014) 1158-1162.
- [47] A. Kushima, K.P. So, C. Su, P. Bai, N. Kuriyama, T. Maebashi, Y. Fujiwara, M. Z. Bazant, J. Li, Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium metal growth and dissolution: Root growth, dead lithium and lithium flotsams, *Nano Energy* 32 (2017) 271–279.
- [48] S.F. Tan, S.W. Chee, G. Lin, U. Mirsaidov, Direct Observation of Interactions between Nanoparticles and Nanoparticle Self-Assembly in Solution, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 1303–1312.
- [49] C.R. Agudo, E.R. Agudo, A.B. Cara, C.V. Putnis, A.I. Velasco, C.R. Navarro, A. Putnis, Exploring the effect of poly (acrylic acid) on preand post-nucleation  $\text{BaSO}_4$  species: new insights into the mechanisms of crystallization control by polyelectrolytes, *CrystEngComm.* 18 (2016) 2830–2842.

### 第3章 TBAB水溶液の溶液構造とメモリー効果

第2章では、酢酸ナトリウム三水和物とTBABセミクラスレートハイドレートの過冷却水溶液において、約10-20 nmのクラスターが結晶の構造単位として結晶化に重要な役割を果たし、結晶化の直前にはクラスターが密に詰まっていることを明らかにした。更に、結晶化前のクラスターの高密度化は、酢酸ナトリウム三水和物とTBABセミクラスレートハイドレートで等しく起きる現象であり、前者の方が大きな過冷却を必要とすることを示した。

本章では、TBABセミクラスレートハイドレートについて、熱履歴に伴うヒステリシス（メモリー効果 [1] と呼ばれる）とTBABセミクラスレートハイドレート分解後の残留溶液構造（第2章で確認）との関係を急速凍結切断レプリカ法、熱分析法、小角X線散乱法を用いて研究した結果について述べる。

#### 3-1 緒言

過冷却を抑制する手段として、ハイドレートの研究者の間でよく知られている現象である「メモリー効果」に注目した。メモリー効果により、初めての結晶化よりも小さい過冷却度および短い誘導期間で再結晶化が起きる [2]。メモリー効果のメカニズムについては、さまざまな理論が提案されている。1つは、ハイドレートの分解から生じる水溶液中の残留水素結合構造である [3-8]。もう1つは、Ohgakiら [9] とUchidaら [10-12] によって最近報告された異常な溶存ガス [13] またはウルトラファインバブル（いわゆるナノバブル）の存在である。

本章では、まず、メモリー効果とTBAB水溶液の構造の関係を、示差走査熱量測定(DSC)と凍結切断レプリカ法を組み合わせることで研究した [12-17]。また、結晶化プロセスにおいて積極的にクラスターの生成を促進するためには、クラスターの本質を解明することが重要である。例として、第2章で述べたように、結晶化前のクラスターの高密度化は、酢酸ナトリウム三水和物とTBABセミクラスレートハイドレートで同様の現象だが、前者はより大きな過冷却を必要とする。このようなメカニズムの解明はクラスター形成の積極的な促進につながる可能性があるため、凍結切断レプリカ法に加えて、更に多面的な分析が必要である。本章では、凍結切断レプリカ法とは異なる分析手法により、TBAB水溶液の残留溶液構造とメモリー効果の関係を調査した [12-17]。具体的には、微小熱示差走査熱量計(microDSC)を用いて、TBAB水溶液のメモリー効果を熱容量の視点で分析した。更に、クラスターサイズを直接測定するために、小角X線散乱(SAXS)を測定した [14-23]。

### 3-2 凍結切断レプリカ法によるメモリー効果の検証

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

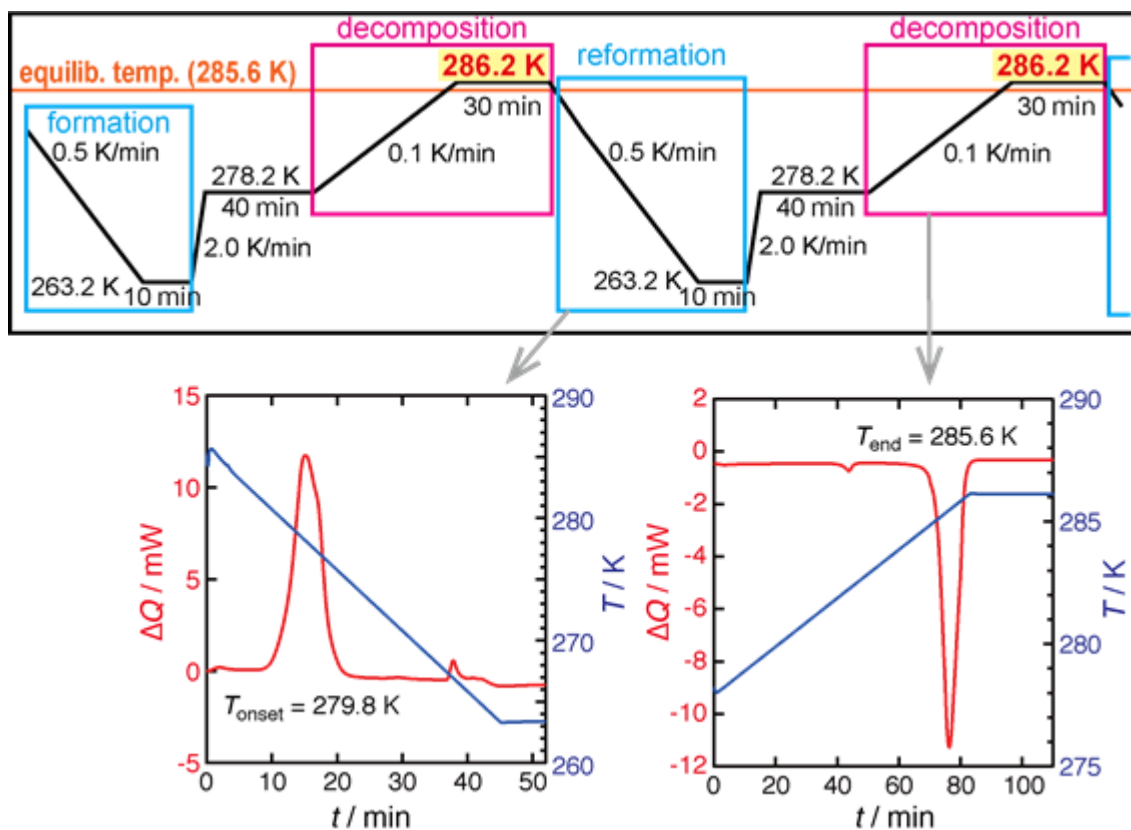
Machida et al., CrystEngComm. 20 (2018) 3328-3334.

#### 3-2-1 実験方法

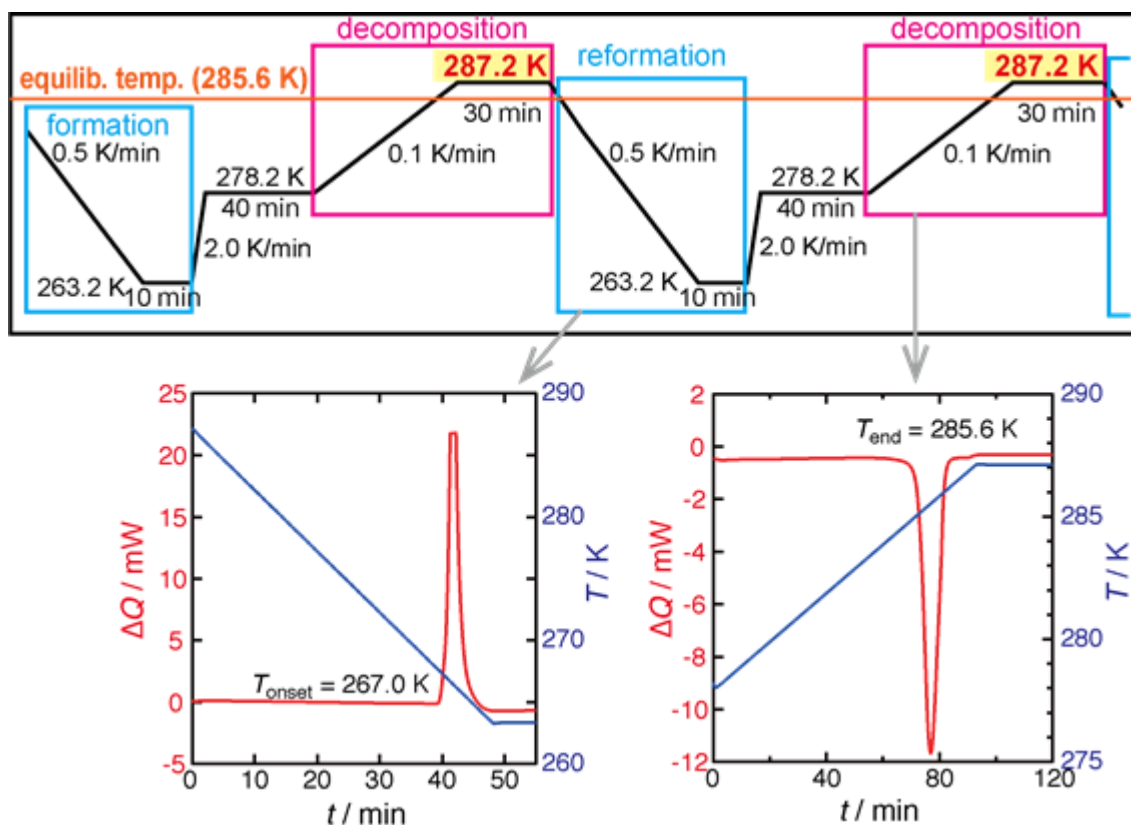
まず、TBAB セミクラスレートハイドレートのメモリー効果を確認するために、microDSC (Setaram, microDSCVII evo) を使用して予備実験を行った。TBAB セミクラスレートハイドレートのメモリー効果は、平衡分解温度 285.57 K よりも 0.6 K 高い 286.2 K にて 30 分間保持した後に現れた (Fig. 3-1)。一方、温度を 287.2 K で 30 分間保持するとメモリー効果は消滅した (Fig. 3-2)。なお、DSC ピークトップとオフセット間の変曲点( $T_{end}$ ) を平衡温度として採用した。

次に、メモリー効果と TBAB 過冷却水溶液中の微細構造の関係を、DSC と凍結切断レプリカ法を組み合わせで調査した。具体的には、温度制御と吸熱/発熱ピーク検出には DSC (日立ハイテクサイエンス株式会社、DSC7000X) を用いた。また、DSC サンプルパンの中の TBAB 水溶液の微細構造は、凍結切断レプリカ法を用いて観察した。操作性を向上させるために、Pt セルの代わりに、約 2 mg の TBAB 水溶液を吸収するメラミンスポンジ (サイズ約 3×3×1 mm) を DSC 用のアルミニウムパンの中に配置した。所定の時間に簡単かつ迅速に取り外すことができるように、アルミニウムパンの蓋はかきめずに置くだけにとどめた。所定のタイミングで、DSC 炉からアルミニウムパンごとメラミンスポンジを取り出し、113 K の液体 2-メチルブタンに浸漬した。急速凍結したメラミンスポンジをアルミニウムパンから剥離し、レプリカ膜を調製するために真空チャンバーにセットした。

メモリー効果の有無によるサンプルの温度プロファイルを Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3 の上段と下段の間の唯一の違いは、TBAB セミクラスレートハイドレートが完全分解した後の保持温度であり、各々 286.2 K と 288.2 K である。昇降温速度は  $0.5 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  である。微細構造観察用サンプルは、Fig. 3-3 の (1) から (4) の地点で収集し、急速凍結した。ポイント (1) は、TBAB セミクラスレートハイドレートが完全分解した後に 286.2 K で温度保持し、15 分経過した時点である。ポイント (2) は、メモリー効果を有する TBAB 水溶液が 279-280 K で再結晶化する直前の 280-281 K の時点である。ポイント (3) は、ポイント (2) と比較するためのもので、メモリー効果を有しない TBAB 水溶液の冷却プロセス中の約 280 K の時点である。ポイント (4) は、メモリー効果を有しない TBAB 水溶液が 267 K 付近で再結晶化する直前の約 269 K の時点である。

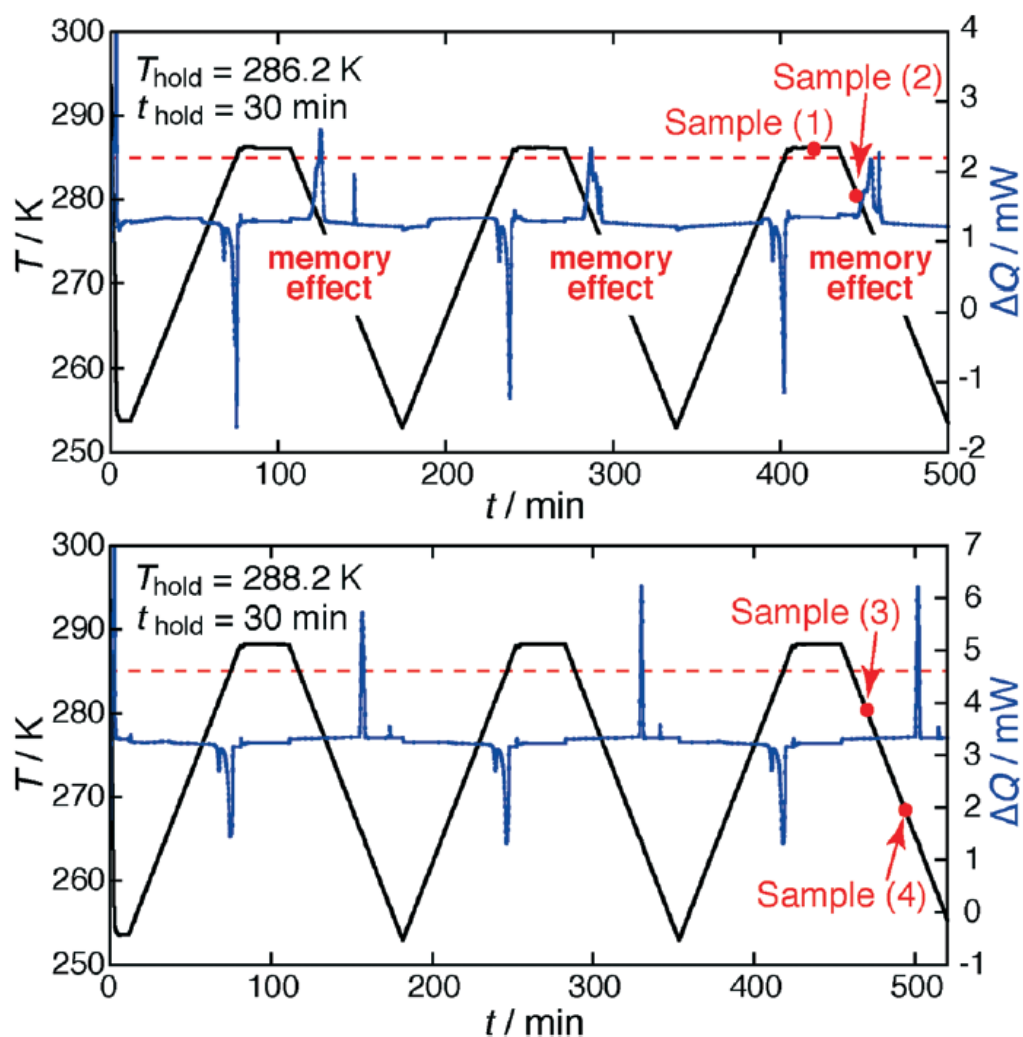


**Fig. 3-1.** Schematic illustration of the programmed furnace temperature (top). DSC curves of the TBAB semiclathrate hydrate reformation (bottom, left) and decomposition (bottom, right) in the case of the holding temperature of 286.2 K after complete decomposition of TBAB semiclathrate hydrate. The reformation temperature of TBAB semiclathrate hydrate was 279.8 K that is much higher than the spontaneous formation temperature of approximately 267 K, that is, the memory effect appears.  $T_{\text{onset}}$  stands for the onset temperature of the DSC peak.



**Fig. 3-2.** Schematic illustration of the programmed furnace temperature (top). DSC curves of the TBAB semiclathrate hydrate reformation (bottom, left) and decomposition (bottom, right) in the case of the holding temperature of 287.2 K after complete decomposition of TBAB semiclathrate hydrate. Slight holding temperature difference of 1.0 K from that in Fig. 3-1 results in the disappearance of the memory effect.





**Fig. 3-3.** DSC results of the memory effect of TBAB semiclathrate hydrate at different holding temperatures ( $T_{\text{hold}}$ ): 286.2 K (top) and 288.2 K (bottom). For 286.2 K, TBAB semiclathrate hydrate was reformed at 279–280 K, which is much higher than the usual formation temperature of 267 K. For 288.2 K, the reformation temperature agrees with the usual formation one. The labels “Samples (1)–(4)” represent sample collecting points for the freeze-fracture replica method. Obtained SEM images are shown in **Fig. 3-4**. The dotted red line represents the equilibrium temperature of 285.6 K.

## 3-2-2 結果と考察

**Fig. 3-4** に示す様に、TBAB セミクラスレートハイドレートが完全に分解した後、溶液を 15 分間 286.2 K に保持した場合の過冷却水溶液（サンプル 1）のレプリカ膜（**Fig. 3-4 (1)**）には不定形の構造の存在が確認された。ただし、クラスターの凝集体とその境界は多少ぼやけている。**Fig. 3-3** の上段に示す通り、286.2 K で 30 分間保持した後の冷却過程において TBAB セミクラスレートハイドレートは、メモリー効果により 279-280 K で再形成された。再結晶化温度は 3 回連続ではほぼ一定であった。この挙動は、microDSC を用いた予備実験の挙動（**Fig. 3-1**）と同じである。再結晶化する直前の 280-281 K の過冷却水溶液（サンプル 2）を収集し、急速凍結して調製したレプリカ膜の SEM 画像を **Fig. 3-4 (2)** に示す。SEM 画像にはレプリカ膜のしわや破損が含まれているが、10-20 nm のクラスターが、粒界はやや不明瞭ながらも密に配置されていることを示す。

**Fig. 3-3** の下段に示す通り、288.2 K で 30 分間保持すると、メモリー効果が消失する。**Fig. 3-4 (3)** の通り、280-281 K で収集した過冷却水溶液（サンプル 3）のレプリカ膜にはクラスターはほとんど観察されなかった。メモリー効果を有する過冷却水溶液の微細構造 **Fig. 3-4 (2)** は、同じ温度にもかかわらず、メモリー効果を有しないもの（**Fig. 3-4 (3)**）とは全く異なる。267 K で再結晶化する直前の約 269 K まで冷却すると、**Fig. 3-4 (4)** の通り、サンプル 4 の SEM 画像は、10-20 nm の他に約 50 nm のクラスターも観察される。セミクラスレートハイドレートのレプリカ膜である **Fig. 2-19 (d)** には前者しか見られないため、後者は前者の凝集体と推測される。クラスター凝集体の充填密度は、**Fig. 2-19 (d)**（第 2 章）に示す TBAB セミクラスレートハイドレートのクラスターの密度より僅かに小さく見える。**Fig. 3-4 (4)** のクラスター凝集体は、メモリー効果を有しない過冷却状態にある **Fig. 2-19 (b)** および(c)（第 2 章）に似ている。

**Fig. 3-4** の結果は、様々なクラスレートハイドレート系で過去に報告された残留水素結合構造説のように、メモリー効果が TBAB 水溶液の残留構造に密接に関連していることを示す [3-8]。TBAB 水溶液の残留構造のサイズは、過去に考慮・推測された、残留水素結合構造のサイズ（1 nm 以下）を超えている [3-8]。クラスターとクラスター凝集体の存在により、TBAB セミクラスレートハイドレートの再結晶化に要する過冷却度は低減する。TBAB セミクラスレートハイドレートの場合、平衡分解温度より僅かに 2-3 K 高い温度であってもメモリー効果の寿命は非常に短い。

第 2 章 2-6-2 でも仮説を述べたが、**Fig. 3-4 (1)** の不定形の構造については次の様な仮説も考えられる。結晶状態において密集していたクラスターが平衡温度を超えたことで溶けていく。温度が高くなれば、クラスターの生成は遅く、消滅は速いため、融液中では明確な形態を持ち難くなる。或いは瞬間的には形態を有していても、数が少ない上に、消滅速度が速いため、凍結切断レプリカ法では明確な形態を捉えきれない可能性も考えられる。

仮説を検証するためには凍結切断レプリカ法の様な瞬間を切り取る分析手法とは別に、液中 TEM などの連続的な観察・分析手法が必要である。

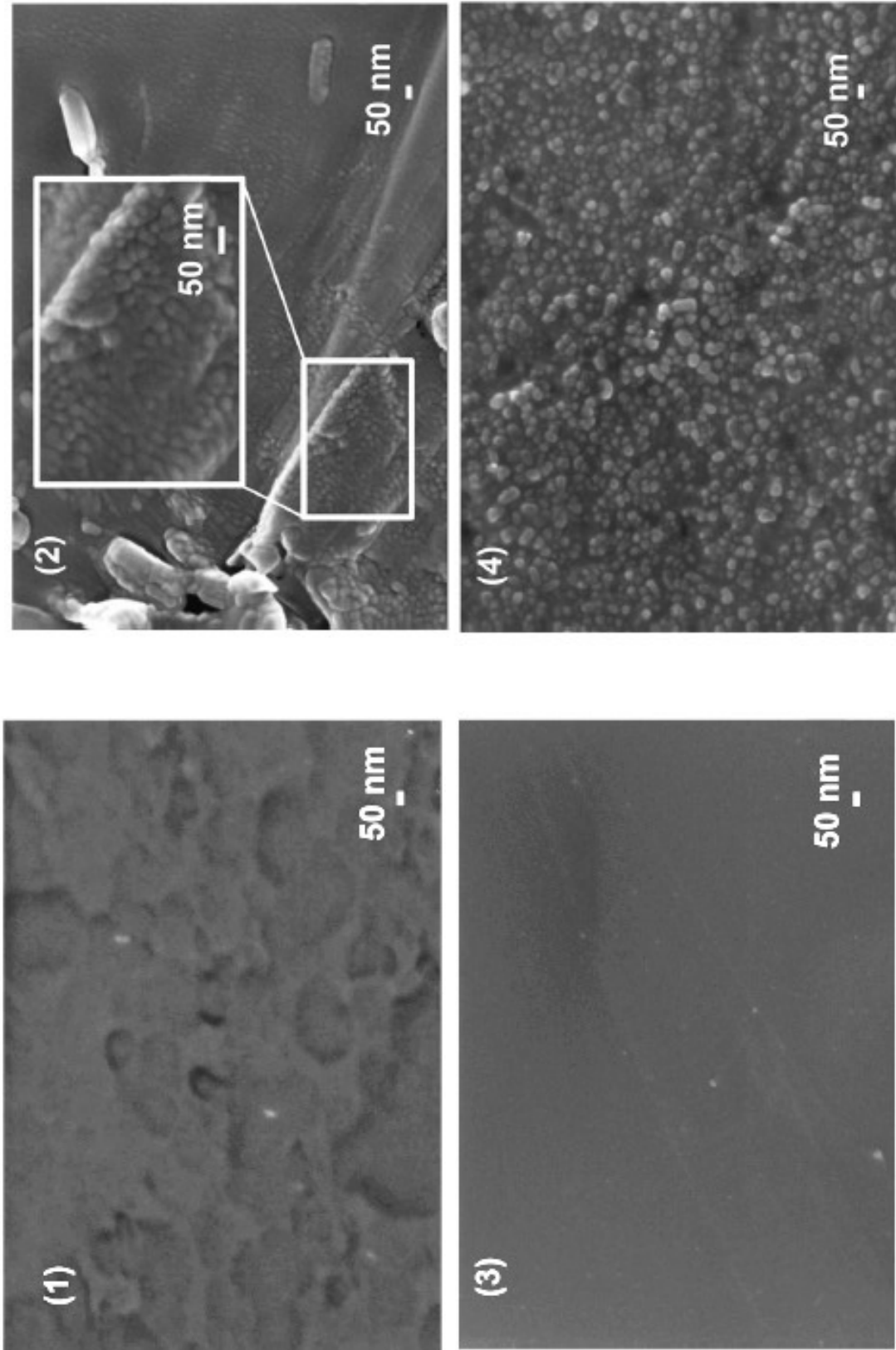


Fig. 3-4. SEM images of replica films prepared from the TBAB aqueous solution collected at points (1) to (4) in Fig. 3-3.

### 3-3 熱分析法によるメモリー効果の検証

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

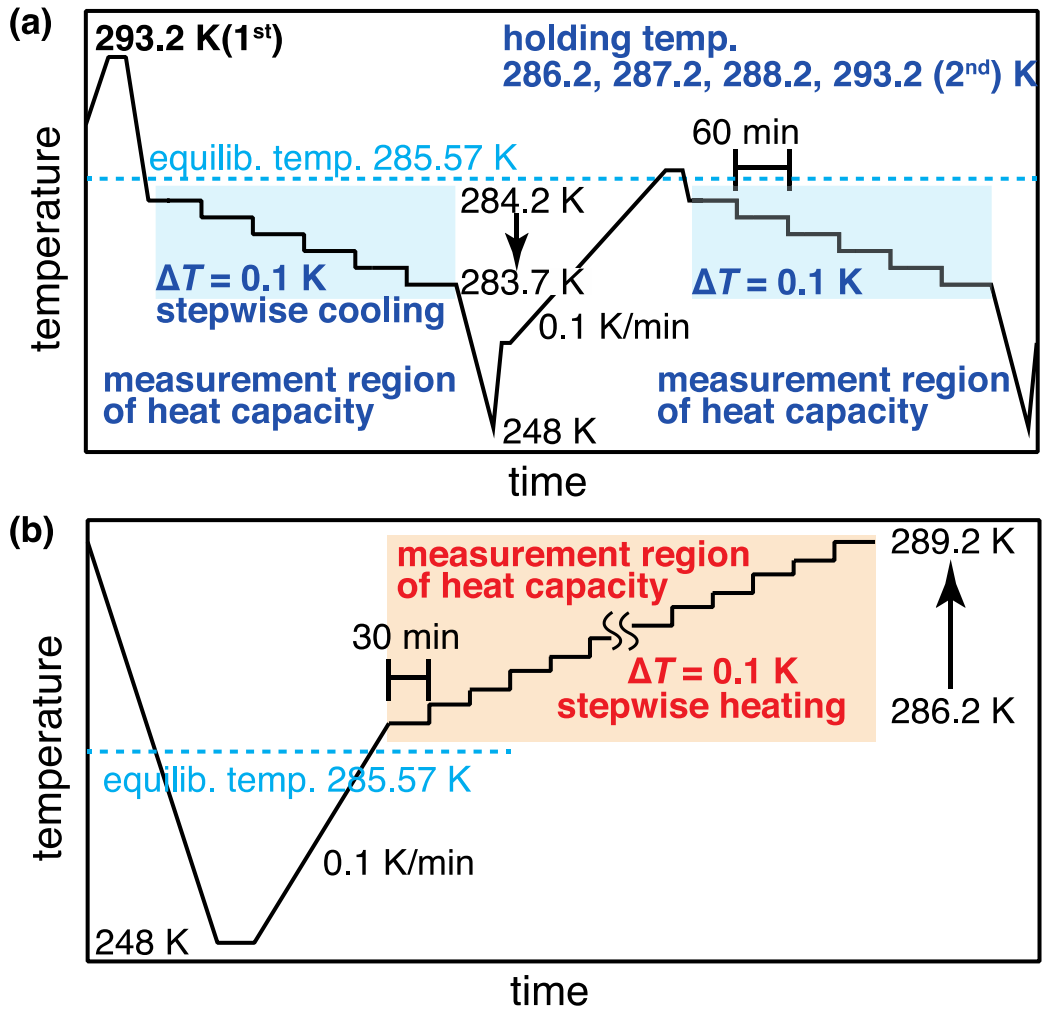
Machida et al., J. Cryst. Growth 533 (2020) 125476.

#### 3-3-1 実験方法

熱分析には microDSC と熱量計に取り付けられた高圧バッチセルを使用した。質量分率 ( $w$ ) が 0.40 の TBAB 水溶液約 40 mg をセルに搭載し、熱容量を大気圧下にてステップ Cp モードで測定した。DSC で測定した TBAB セミクラスレート水ドレート ( $w = 0.40$  は、TBAB $\cdot$ 26H<sub>2</sub>O の化学量論組成 [24] に近い) の平衡温度は  $285.57 \pm 0.06$  K であった。DSC ピークトップとオフセット間の変曲点( $T_{\text{end}}$ )を平衡温度として採用した。この決定方法については、既に報告されている [25,26]。

測定に使用した DSC の温度プログラムを Fig. 3-5 示す。TBAB セミクラスレート水ドレートの分解後の冷却プロセスでは、ピーク保持温度は 293.2 K (初回はセミクラスレート水ドレート生成履歴なし)、286.2 K、287.2 K、288.2 K、および 293.2 K に変更した (2 回目の 293.2 K はセミクラスレート水ドレート生成履歴あり)。ピーク保持時間は 10 分とした。TBAB 水溶液の熱容量は、冷却プロセスでは、284.2 K から 283.7 K までの間、0.1 K 毎に降温しながら測定した (各ステップの時間は 60 分)。

加熱プロセスでは、TBAB セミクラスレート水ドレートの生成後、285.57 K で TBAB セミクラスレート水ドレートを完全分解した後、286.2 K から 289.2 K までの間、0.1 K ステップで熱容量を測定した。加熱プロセスでは、メモリー効果の寿命を考慮して各ステップの保持時間を 30 分に短縮した。搭載した水溶液の正確なサンプル質量は、0.02 mg の不確かさで電子天びん (A&D、BM-22) で測定した。microDSC のキャリブレーションは専用のジュール熱キャリブレータ (Setaram、EJ3) で行った。標準試料には水とナフタレンを用いた。水の熱容量に基づく不確かさは、 $0.04 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  未満である。水とナフタレンの平衡温度に基づく温度の不確かさは 0.06 K である。



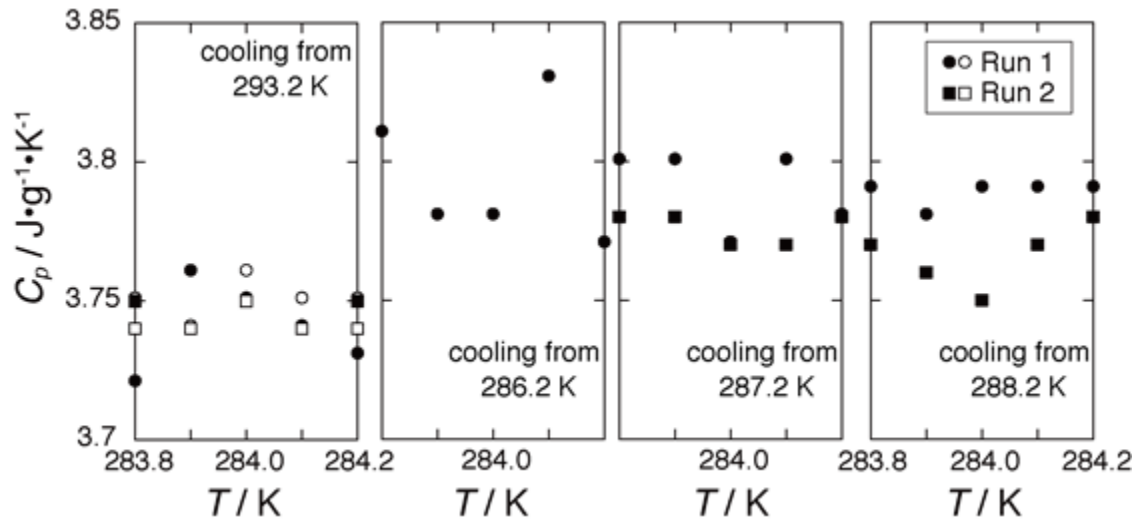
**Fig. 3-5.** Programmed temperature profiles (a, cooling; b, heating) for heat capacity measurements (step  $C_p$  mode) with microDSC.

## 3-3-2 結果と考察

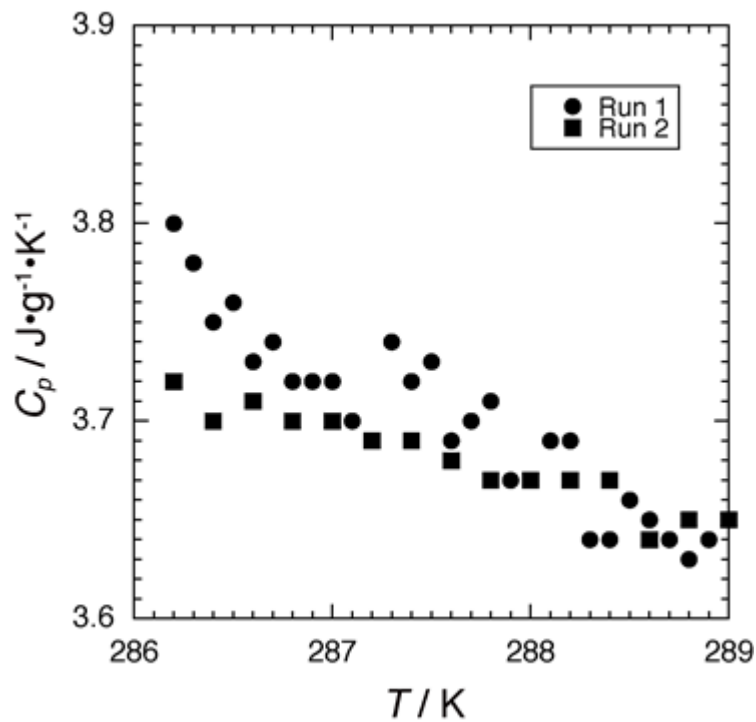
**Fig. 3-6** には、ステップ  $C_p$  測定 (**Fig. 3-5 (a)**) の冷却プロセスで得られた TBAB 水溶液の熱容量を示す。保持温度が 293.2 K の場合、TBAB セミクラスレートハイドレートは 267 K 付近で再結晶化した。保持温度が 286.2、287.2、または 288.2 K のとき、メモリー効果が現れ、267 K よりも 10 K またはそれ以上高い温度で再結晶化した。284.2-283.7 K の温度範囲で測定された TBAB 水溶液の熱容量は、冷却前の保持温度 (293.2、286.2、287.2、または 288.2 K) に依存する。 $w = 0.40$  の TBAB 水溶液の熱容量は、 $3.6\text{-}3.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と報告されている [27-29]。保持温度が 293.2 K (1 番目と 2 番目の結果は類似) の場合、284.2-283.7 K における熱容量は最小であった。保持温度が 286.2、287.2、または 288.2 K の場合、熱容量は 293.2 K から冷却された熱容量よりわずかに大きかった。わずかに大きい熱容量は、第 2 章ならびに本章 3.2 節で述べた残留溶液構造の存在を支持する。

TBAB セミクラスレートハイドレートの完全分解後の加熱プロセス (**Fig. 3-5 (b)**) では、温度が 286.2 K から上昇するにつれて TBAB 水溶液の熱容量が徐々に減少し、熱容量の減少は 287.5 K 付近で不確かさの範囲内に収まった (**Fig. 3-7**)。287.5-289.0 K における熱容量は  $3.67 \pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であった。熱容量が減衰するこの温度範囲は、メモリー効果が比較的長い時間存続できる温度範囲 (286.2-287.2 K) と非常に近い。Kumano ら [29] は、 $w = 0.025$  から 0.36 までのさまざまな濃度の TBAB 水溶液の熱容量の温度依存性を報告した。Kumano ら [29] によると、TBAB 水溶液の熱容量は、288-291 K の温度で最大値を持つ。本研究で測定された熱容量の減衰挙動は、Kumano らによって報告された TBAB 水溶液の熱容量の温度依存性とは明らかに異なった [29]。

熱容量の異常な挙動がクラスターの存在のみに由来する場合 [14-17]、クラスター消失プロセスは、「クラスレートハイドレート分解」のようなエンタルピー変化(いわゆる潜熱)を伴わない。クラスターの本質を明らかにするためには、水溶液中の局所的な構造の差異を調べられる分析方法が必要である。



**Fig. 3-6.** Heat capacity of the TBAB aqueous solution obtained in the cooling process of the step  $C_p$  measurement (Fig. 3-5 (a)). The heat capacity of the TBAB aqueous solution depends on the holding temperature of 293.2 (closed keys, 1<sup>st</sup> cooling; open keys, 2<sup>nd</sup> cooling), 286.2, 287.2, or 288.2 K before cooling.



**Fig. 3-7.** Heat capacity of the TBAB aqueous solution obtained in the heating process of the step  $C_p$  measurement (Fig. 3-5 (b)).

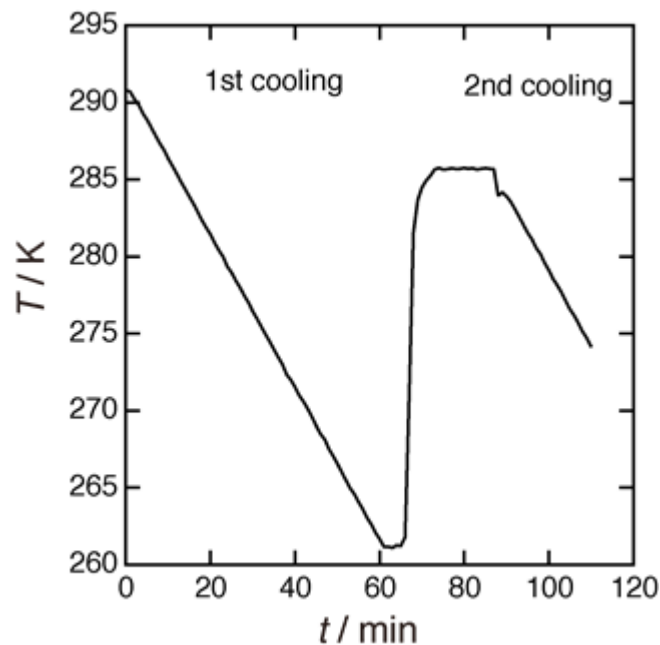
### 3-4 X線散乱法によるメモリー効果の検証

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

Machida et al., J. Cryst. Growth 533 (2020) 125476.

#### 3-4-1 実験方法

放射光を用いた SAXS 測定は、SPring-8 のビームライン BL45XU で行った [30]。X 線の波長は 0.1 nm で、サンプルから検出器までの距離は 2.6 m である。散乱画像は、ピラタス 2M (DECTRIS Ltd.) を使用して 60 秒ごとに収集した。X 線の照射時間は 1 秒間でビームスポット径は  $250 \times 300 \mu\text{m}$  である。溶存ガスによる気泡の生成を避けるため、TBAB 水溶液の調製には脱気水を使用した。 $w = 0.40$  の TBAB 水溶液を内径 1.2 mm のガラスキャピラリーに注ぎ、脱気して空気を除去した。SAXS 測定中は、TBAB 水溶液の組成の変化を防ぐために、キャピラリーの端を密閉した。SAXS 測定中のキャピラリーの温度調整用にはアルミニウム製の冷却ホルダーを利用した。アルミニウム製ホルダーの温度は、ヒーターと冷却窒素ガスのシステムによって制御した。温度プロファイルを **Fig. 3-8** に示した。1st 及び 2nd Cooling の冷却速度は  $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  である。0-60 分の 1st Cooling では、TBAB セミクラスレートハイドレートが 263.6 K で形成された。TBAB セミクラスレートハイドレートを分解するために温度を上げ、285.7 K で保持した。285.7 K で保持する間、X 線による残留溶液構造の消失を避ける為、X 線照射は中止した。2nd Cooling では、メモリー効果の影響から TBAB セミクラスレートハイドレートは約 277 K で結晶化を開始した。X 線による熱影響及び損傷を減らす為、X 線のフラックスは  $1.3 \times 10^6 \text{ photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  に制限した。



**Fig. 3-8.** Temperature profile of TBAB aqueous solution during SAXS measurement.



## 3-4-2 結果と考察

Fig. 3-9 は、SAXS による TBAB 水溶液の散乱プロファイルを示す。水平軸  $q$  は散乱ベクトルのサイズであり、式 (1) で定義される。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (1)$$

ここで、 $\lambda$  と  $\theta$  はそれぞれ X 線波長、散乱角である。縦軸は、TBAB 水溶液の散乱強度からバックグラウンドとしての純水の散乱強度を引いた値を表す。特定のサイズの構造に由来する散乱ピークは観察されなかった。 $0.06\text{-}0.6\text{ nm}^{-1}$  の低い  $q$  範囲では、 $q$  が減少するにつれて散乱強度が増加する。TBAB 分子が水に均一に溶解している場合、低  $q$  領域に過剰散乱は現れない。これらの結果は、TBAB 水溶液には数 nm から約 100 nm のサイズの濃度揺らぎが存在することを意味する。散乱ピークがないことは、揺らぎの大きさが均一ではないことを示す。本測定では、クラスターの平均サイズは、SAXS 散乱プロファイルから取得できなかった。これはおそらく、TBAB 水溶液のクラスターと TBAB 水溶液自体の密度の差が小さすぎることと、クラスターのサイズが不均一であることに起因する。具体的には、 $w=0.40$  の TBAB 水溶液と TBAB セミクラスレートハイドレートの密度はそれぞれ  $1.04$  および  $1.08\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であり、その差は 4% 未満である [31]。クラスターがセミクラスレートハイドレートの一部であることを考慮すると、水溶液とクラスターの密度の差は 4% 未満である。

0 から 60 分までの 1st Cooling (290 K から 261 K まで) では、264.6 K までは、散乱プロファイルの大きな変化は観察されなかった。突然、263.6 K で結晶化による強い過剰散乱 (視覚的に観察) が観察された。TBAB セミクラスレートハイドレート結晶の回折ピークに由来する鋭いピークが 263.6 K で  $q = 3.5\text{ nm}^{-1}$  付近に観察された。73 分から 86 分の間、温度を 285.7 K に保持すると散乱プロファイルが結晶化前の状態に戻り、結晶は完全に融解した。87 から 109 分までの 2nd Cooling (285.7 K から 274.5 K まで) では、温度差が小さいにも関わらず、 $0.6\text{ nm}^{-1}$  未満の  $q$  領域で過剰散乱強度が徐々に増加した。277.1 K 及び 274.7 K で、 $q = 3.5\text{ nm}^{-1}$  付近に鋭いピークが再び現れた。これは、メモリー効果による再結晶化に対応する。

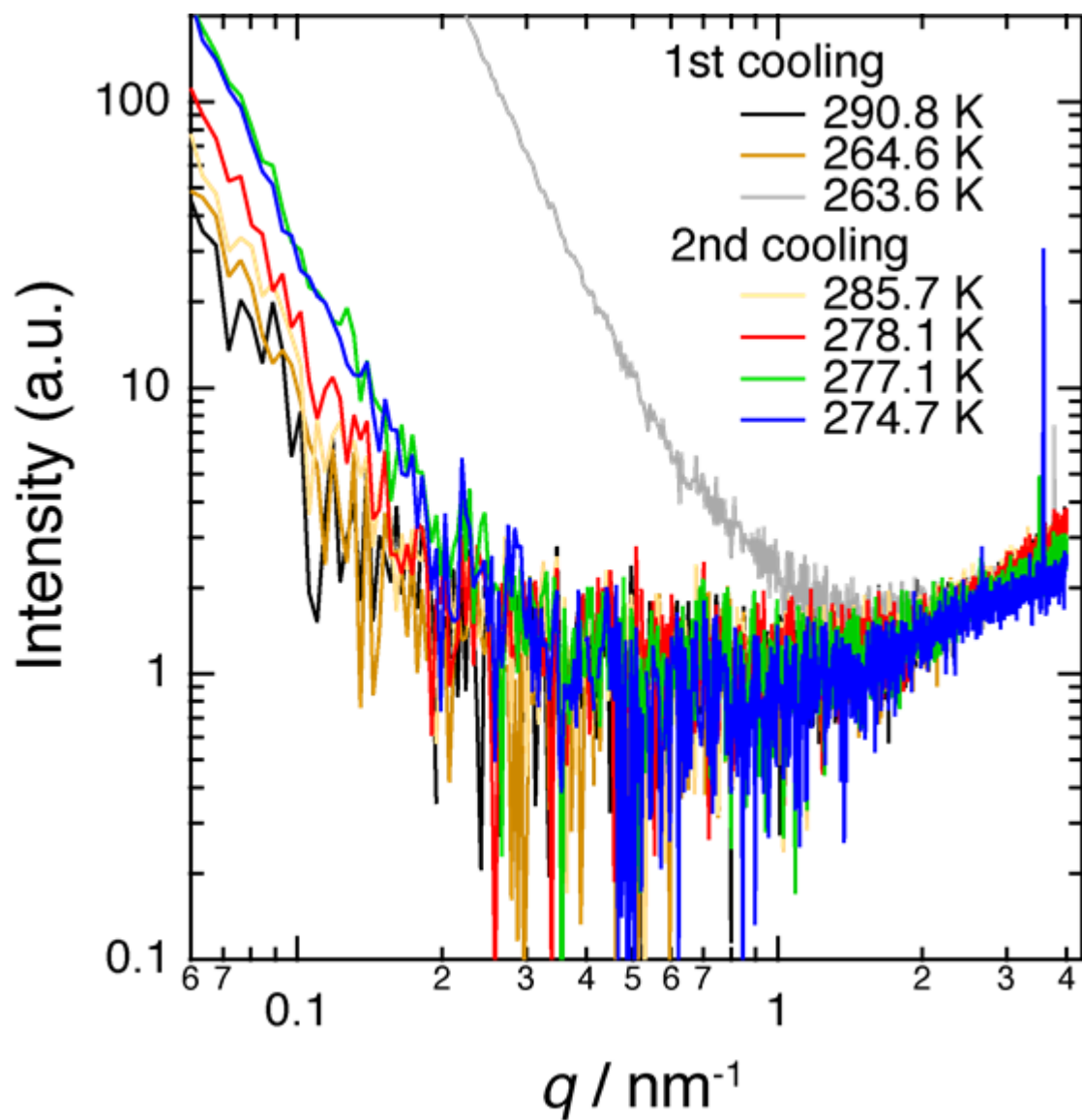


Fig. 3-9. Scattering intensity of the TBAB aqueous solution in SAXS measurement.

### 第3章

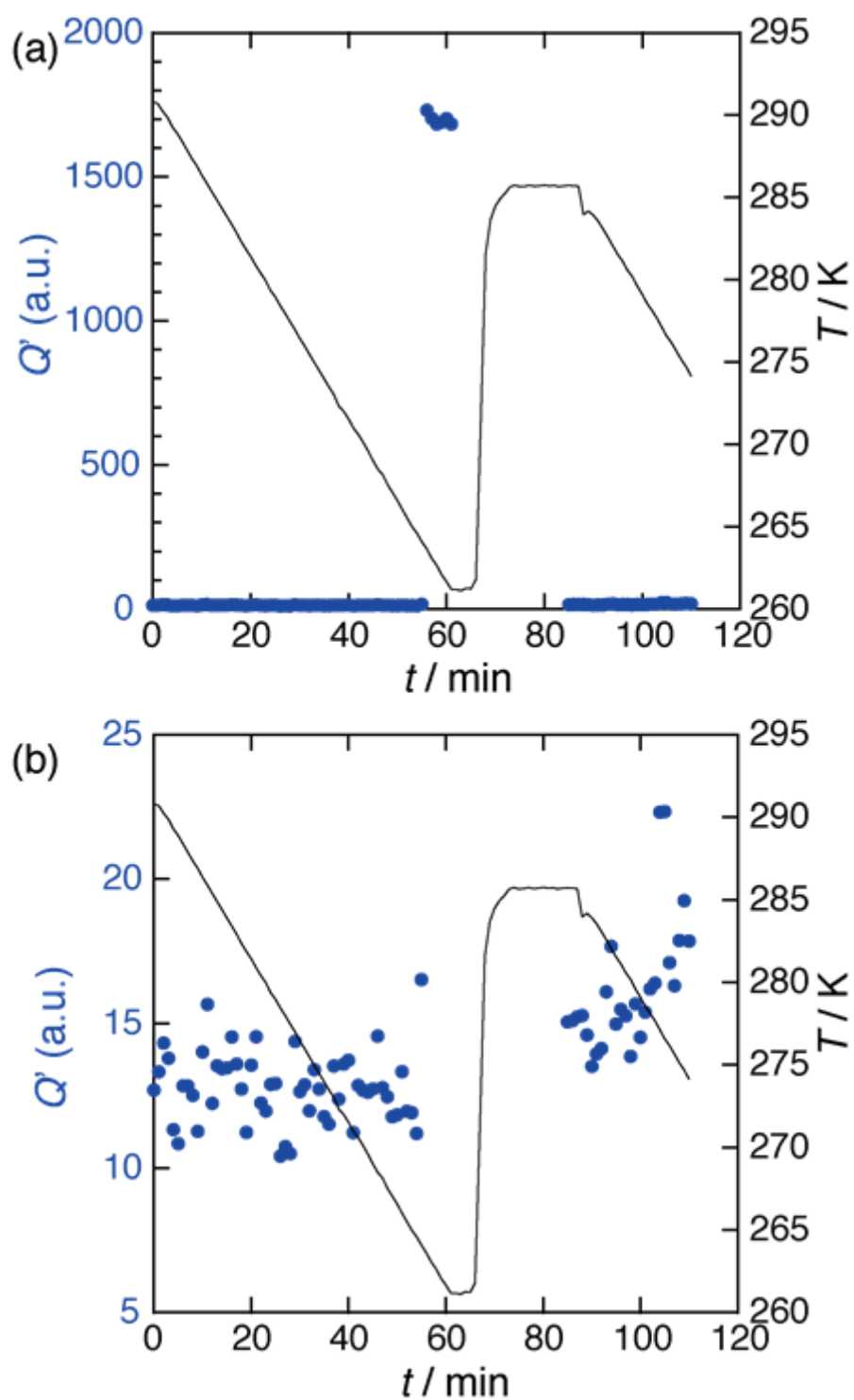
**Fig. 3-9** の 2nd Cooling における低  $q$  領域での散乱強度の増加は、 $q$  領域に対応するサイズの残留溶液構造による電子密度の揺らぎに起因する。**Fig. 3-10** に、SAXS による TBAB 水溶液の電子の密度揺らぎを示す。横軸は経過時間、左の縦軸は invariant  $Q$  であり、これは、式 (2) で表される電子密度の揺らぎに対応する。右の縦軸は温度である。

$$Q' = k \int_{q_1}^{q_2} I(q) q^2 dq = k \Delta \rho^2 \varphi (1 - \varphi) \quad (2)$$

ここで、TBAB 水溶液にはクラスター構造が有る部分と無い部分があると仮定する。それらの間の密度差は  $\Delta \rho$  であり、クラスターの体積率は  $\varphi$  である。ここで、 $k$  は比例定数である。invariant  $Q$  ( $Q'$ ) は、 $q_1 = 0.06 \text{ nm}^{-1}$  および  $q_2 = 0.6 \text{ nm}^{-1}$  の範囲で計算した。10-100 nm の密度変化に対応する積分範囲は、第2章ならびに本章 3-2 節で観察したクラスター (約 10-20 nm) による密度変化を明確に観察するのに適する。さらに小角度領域のデータを統合すると、より大きなサイズの密度変化が観察されるが、今回の装置仕様ではこれが下限である。

1st Cooling では、invariant  $Q$  は 263.6 K で結晶化するまでほとんど変化せず (式 (2) の積分で推定される変動幅は  $\pm 2.5$  以内)、結晶化により 1500 以上に急速に増加すると判った。急速な結晶化における invariant  $Q$  のこのような急激な変化は、結晶子サイズがバラつき、粒界に空隙が生じるなど密度差が生じたことが一因と考えられる。2nd Cooling では、1st Cooling とほぼ同じ冷却プロセスにもかかわらず、1st Cooling の変動幅を超えて invariant  $Q$  が「徐々に増加する傾向」が観察された。**Fig. 3-10** に示すように、invariant  $Q$  は 277.1 K 付近で突然ジャンプし、その後、「徐々に増加する傾向」に戻った。**Fig. 3-9** で説明したように、TBAB セミクラスレートハイドレートは約 277 K で再結晶化をし始めた。invariant  $Q$  が徐々に増加する傾向は、数 10 nm サイズの電子密度揺らぎが 2 回目の冷却で増加することを示しており、これは、**Fig. 3-4** で観察された約 10-20 nm サイズのクラスターの存在を支持する [14-17]。

1st Cooling と 2nd Cooling の invariant  $Q$  の挙動の違いは、2nd Cooling では、285.57 K で完全に融解した後でもメモリー効果によりクラスターが残留することを示す (**Fig. 3-4** (1))。1st Cooling では、少数のクラスターが生成しても、X 線の熱効果によりクラスターが消滅する。しかし、2nd Cooling では、メモリー効果の影響により、多くのクラスターが溶液全体に群れで存在したため、X 線の熱効果を受けても消滅せずに増え続けたと考えられる。その結果、1st Cooling では大きな過冷却度 (22 K) において急速に結晶化する。2nd Cooling では、多数のクラスターの存在により過冷却度が小さい段階から穏やかに再結晶化が起こり、1st Cooling の場合よりも invariant  $Q$  の変化ははるかに小さくなる。



**Fig. 3-10.** Temperature profile and electron density fluctuation in TBAB aqueous solution. In panel (b), the vertical axis of panel (a) is enlarged for the identification of the fluctuation.

### 3-5 結言

凍結割断レプリカ法と DSC 測定を組み合わせることにより、TBAB セミクラスレートハイドレートの「完全分解後の残留溶液構造」と「メモリー効果」の関係を明らかにした。また、熱分析法と X 線散乱法によるメモリー効果の検証も行った。

- (1) メモリー効果のない場合、クラスターの生成と高密度化は 267 K 前後で完了する。メモリー効果がある場合には、TBAB セミクラスレートハイドレート分解後も多くのクラスターが残るため、ハイドレートの形成は 279-280 K になる。即ち、クラスターの生成と高密度化は、TBAB セミクラスレートハイドレート形成の律速過程である。言い換えれば、過冷却を抑制するためにはクラスターの生成を促進する必要がある。
- (2) TBAB セミクラスレートハイドレートが完全に分解した後、メモリー効果が残存する間は TBAB 水溶液の熱容量が、メモリー効果のない TBAB 水溶液より僅かに大きかった。僅かに大きい熱容量は、凍結割断レプリカ法を用いた SEM 観察によって確認された残留溶液構造に起因する。
- (3) 熱容量の減衰挙動から、メモリー効果は 286.2 K で比較的長時間維持できるが、288.2 K では短時間しか維持できないと判った。
- (4) 小角 X 線散乱により得られた電子密度ゆらぎの大きさは、凍結割断レプリカ法で観察された 10-20 nm のクラスターの大きさと同程度であった。
- (5) 本章で用いた全ての測定手法から得られた結果は、TBAB セミクラスレートハイドレートの分解後には残留溶液構造が存在することを支持しており、メモリー効果は残留溶液構造から生じることを明らかにした。

**References**

- [1] X. Wang, M. Dennis, An experimental study on the formation behavior of single and binary hydrates of TBAB, TBAF and TBPB for cold storage air conditioning applications, *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 938–946.
- [2] J.A. Ripmeester and S. Alavi, Some current challenges in clathrate hydrate science: Nucleation, decomposition and the memory effect, *Solid State Mater. Sci.* 20 (2016) 344–351.
- [3] J.P. Lederhos, J.P. Long, A. Sum, R.L. Christiansen and E.D. Sloan Jr., Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1221–1229.
- [4] S. Takeya, A. Hori, T. Hondoh and T. Uchida, Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO<sub>2</sub> Hydrate Crystals, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4164–4168.
- [5] R. Ohmura, M. Ogawa, K. Yasuoka and Y. H. Mori, Statistical Study of Clathrate-Hydrate Nucleation in a Water/Hydrochlorofluorocarbon System: Search for the Nature of the “Memory Effect”, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5289–5293.
- [6] M. Oshima, W. Shimada, S. Hashimoto, A. Tani and K. Ohgaki, Memory effect on semi-clathrate hydrate formation: A case study of tetragonal tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 5442–5446.
- [7] H. Sefidroodi, E. Abrahamsen and M. A. Kelland, Investigation into the strength and source of the memory effect for cyclopentane hydrate, *Chem. Eng. Sci.* 87 (2013) 133–140.
- [8] M. Lourdes, M. de Baños, O. Carrier, P. Bouriat and D. Broseta, Droplet-based millifluidics as a new tool to investigate hydrate crystallization: Insights into the memory effect, *Chem. Eng. Sci.* 123 (2015) 564–572.
- [9] K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji and T. Nakagawa, Physicochemical approach to nanobubble solutions, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1296–1300.
- [10] T. Uchida, S. Oshita, M. Ohmori, T. Tsuno, K. Soejima, S. Shinozaki, Y. Take and K. Mitsuda, Transmission electron microscopic observations of nanobubbles and their capture of impurities in wastewater, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 295.
- [11] T. Uchida, K. Yamazaki and K. Gohara, Generation of micro- and nano-bubbles in water by dissociation of gas hydrates, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 1749–1755.
- [12] T. Uchida, K. Yamazaki and K. Gohara, Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26620–26629.
- [13] K.Y. Song, G. Feneyrou, F. Fleyfel, R. Martin, J. Lievois and R. Kobayashi, Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions, *Fluid Phase Equilib.* 128 (1997) 249–260.
- [14] K. Ohgaki, Y. Makihara, M. Morishita, M. Ueda and N. Hirokawa, Solute clusters in aqueous citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 3283–3287.
- [15] K. Ohgaki, N. Hirokawa and M. Ueda, Heterogeneity in aqueous solutions: electron microscopy of citric acid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1819–1823.

- [16] M. Ueda, N. Hirokawa, Y. Harano, M. Moritoki and K. Ohgaki, Change in microstructure of an aqueous citric acid solution under crystallization, *J. Cryst. Growth* 156 (1995) 261–266.
- [17] M. Murakami, A. Tanaka and K. Ohgaki, Preparation of Replica Film Using Mixed Hydrocarbon Plasma, *Applied Plasma Science* 5 (1997) 90–93.
- [18] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W.C.K. Poon, S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids, *Nature* 432 (2004) 492–495.
- [19] Y. Morishima, S. Nomura, T. Ikeda, M. Seki, M. Kamachi, Characterization of unimolecular micelles of random copolymers of sodium 2-(Acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and methacrylamides bearing bulky hydrophobic substituents, *Macromol.* 28 (1995) 2874–2881.
- [20] G. Panick, R. Malessa, R. Winter, Differences between the Pressure- and Temperature-Induced Denaturation and Aggregation of  $\beta$ -Lactoglobulin A, B, and AB Monitored by FT-IR Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering, *Biochem.* 38 (1999) 6512–6519.
- [21] M. Takesue, T. Tomura, M. Yamada, K. Hata, S. Kuwamoto, T. Yonezawa, Size of elementary clusters and process period in silver nanoparticle formation, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14164–14167.
- [22] H. Tamon, H. Ishizaka, SAXS study on gelation process in preparation of resorcinolformaldehyde aerogel, *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 577–582.
- [23] B.L. Caetano, C.V. Santilli, F. Meneau, V. Briois, S.H. Pulcinelli, In Situ and simultaneous UV–vis/SAXS and UV–vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4404–4412.
- [24] H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao and H. Narita, Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals, *Fluid Phase Equilib.* 234 (2005) 131–135.
- [25] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli, J.-P. Dumas, Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 6516e6523.
- [26] W. Lin, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, L. Fournaison, P. Clain, Accurate DSC measurement of the phase transition temperature in the TBPB-water system, *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013) 132-137.
- [27] J. Douzet, M. Kwaterski, A. Lallemand, F. Chauvy, D. Flick, J. M. Herri, Prototyping of a real size air-conditioning system using a tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant-Experimental investigations and modelling, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 1616-1631.
- [28] T. Asaoka, H. Kumano, M. Serita, Measurement of latent heat of tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) hydrate, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 992-997.
- [29] H. Kumano, T. Asaoka, T. Hayashi, P. Zhang, Measurement of Latent Heat of Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide Hydrate and Specific Enthalpy of Its Slurry, *Int. J. Air-Cond. Refrig.* 23

### 第 3 章

(2015) 1550025-1550034.

- [30] T. Fujisawa, K. Inoue, T. Oka, H. Iwamoto, T. Uruga, T. Kumasaka, Y. Inoko, N. Yagi, M. Yamamoto, T. Ueki, Small-angle X-ray scattering station at the SPring-8 RIKEN beamline, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 797-800.
- [31] H. Ogoshi, S. Takao, Air-Conditioning System Using Clathrate Hydrate Slurry, JFE Technical Rep. 3 (2004) 1-5.



## 第4章 カルボン酸四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制

第3章では、TBAB セミクラスレートハイドレートについてメモリー効果と溶液構造の関係を明らかにし、過冷却を抑制するためには、クラスターの生成を促進する必要があることを示した。本章では、TBAB とは異なる四級アンモニウム塩のセミクラスレートハイドレートについて過冷却抑制を検討した。

## 4-1 緒言

平衡温度が 285.6 K の TBAB セミクラスレートハイドレートは冷房用途に最適であるが、283 K 以下の平衡温度を有する蓄熱材も医療用保冷物流 [1] や食品保冷 [2] などの必要がある。平衡温度が 277.6 K のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム-3-メチルペンタノエート (TBA-3-MP) セミクラスレートハイドレートは医療用保冷物流 [1] に、また、平衡温度が 283.2 K のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム-2-エチルブチレート (TBA-2-EB) セミクラスレートハイドレートは食品保冷 [2] に適している。

第2章、第3章で述べた TBAB は最も広く使用され、構造解析など研究も活発である。しかしながら、ハロゲン化物アニオンを有するために腐食性があり、環境負荷を懸念して産業用途が制限される可能性がある。そこで、ハロゲン化物アニオンとは別にカルボン酸アニオンが注目されている [3-12]。本章 4-2 ではカルボン酸アニオンを有する TBA-3-MP と TBA-2-EB のセミクラスレートハイドレートについて単結晶 X 線回折法により結晶構造を研究した結果について述べる。

序論 1-2 の 2)-4 の通り、過冷却抑制に有効な 1 つの方法は、適切な過冷却抑制剤を添加することである。本章 4-3 では、まず TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制に効果のある過冷却抑制剤を検討した。過冷却抑制剤としては、一般的には水溶液中で安定な金属無機酸が用いられる。TBA-3-MP のアニオンはカルボン酸なので、過冷却抑制剤として金属カルボン酸塩を試した。金属種は、遷移金属と貴金属を選択した。

本章 4-4 では、過冷却抑制効果の大きい貴金属カルボン酸塩について、その抑制メカニズムを明らかにするため、TBA-3-MP 水溶液中における貴金属種の存在形態を、凍結割断レプリカ法を用いて走査電子顕微鏡 (SEM) または走査透過電子顕微鏡 (STEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、および電子エネルギー損失分光法 (EELS) で研究した。

本章 4-5 では、過冷却抑制効果が大きい金属カルボン酸塩を含む TBA-3-MP 水溶液の溶液構造の温度依存性を、凍結割断レプリカ法を用いて SEM により観察した結果について述べる。更に、TBA-3-MP 水溶液中における金属カルボン酸の金属の状態について、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析により、液体状態と凍結状態の二つの条件で研究した。これらの研究結果に加えて、過冷却抑制剤が機能するメカニズムと、特定の金属カルボン酸が過冷却の抑制に最も効果的である理由について考察した。

本章 4-6 では TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートについても、同種の金属カルボン酸による過冷却抑制効果について研究した。

## 4-2 TBA-2-EB & TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの熱力学的性質と結晶構造

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

Sugahara et al., Int. J. Refrig. 106 (2019) 113-119.

### 4-2-1 実験方法

#### 1) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレート

この研究で使用した化学物質を **Table 4-1** に示す。TBA-2-EB は、等モル量のテトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) および 2-エチル酪酸の中和により合成した。生成物は <sup>1</sup>H NMR (Bruker, AVANCE500) により確認した。不純物の大半は、TBAOH 水溶液に元々含まれていたトリ-*n*-ブチルアミン、1-ブロモブタン、臭化カリウムであった。これらの不純物の濃度は、<sup>1</sup>H NMR およびイオンクロマトグラフ (Thermo Fisher Scientific, Integriion HPLC) 分析の検出下限界未満であった。TBA-2-EB の質量分率に対する不純物の影響は 0.002 未満である。水溶液は、不確かさ 0.02 mg の電子天秤 (A&D, BM-22) を使用して、 $x_1=0.0053-0.0436$  ( $w_1=0.096-0.475$ ) のさまざまな組成で調製した。記号  $x$  と  $w$  は、それぞれモル分率と質量分率を表す。

水溶液の濃度は、Karl Fischer 水分計 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd., MKC-610 +ADP-611) を用いて最大不確かさ  $u(w)=0.004$  ( $u(x)=0.0007$ ) で測定した。約 1 cm<sup>3</sup> の水溶液と小さなマグネティックスターラーをガラス管瓶に入れ、凍結法で脱気した。ガラス管瓶を、不凍液循環冷却装置 (Taitec, CL-80R) を備えた恒温槽にセットした。すべてのサンプルは冷凍庫にて 253 K で結晶化させ、273 K から 0.1 K ずつ温度を昇温させた。各温度で 6 時間保持しながら、ガラス管瓶を振とうした。ハイドレート結晶が完全に溶解したときを相平衡温度とした。恒温槽内の温度は、サーミスター温度計 (Takara D632, 再現性: 0.02 K) で測定した。プローブは、ITS-90 で定義された Pt 抵抗温度計で校正した。平衡温度の最大不確かさは 0.05 K である。

セミクラスレートハイドレートの分解エンタルピーは、大気圧において微小熱示差走査熱量計 microDSC (Setaram, microDSCVII evo) によって測定した。調製した TBA-2-EB 水溶液約 20 mg を DSC セルに搭載し、サンプル水溶液の正確な質量は、0.02 mg の不確かさで電子天びん (A&D, BM-22) で測定した。炉の温度は、0.5 K·m<sup>-1</sup> の冷却速度で 248 K に冷却し、その後、0.1 K·m<sup>-1</sup> の加熱速度で所定の温度に昇温した。専用のジュール熱校正器 (Setaram, EJ3) で microDSC を校正した。さらに、標準試料として水とナフタレンを採用した。分解エンタルピーの不確かさは 2 J·g<sup>-1</sup> 未満である。水とナフタレンの融解温度に基づく温度の不確かさは 0.06 K である。

TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの単結晶は、TBA-2-EB の  $w_1=0.352$  の水溶液から作製した。水溶液をガラス管に注入し、恒温水槽に入れた。サンプルを冷却して核生成が起きると、結晶を融解させ、冷却時に形成され易い不均一相を低減した。少量の結晶がガラス管に残った状態から冷却して単結晶を形成した。単結晶は、CCD カメラ (Sentech, STC-MC152USB) および顕微鏡レンズ (Edmond Optics, VZM-200i) で観察した。適切なサ

イズの単結晶を選択し、イメージングプレート型単結晶 X 線回折装置 (Rigaku, R-AXIS RAPID-S) に取り付けました。X 線源には Mo K $\alpha$  (波長: 0.07107 nm) を使用した。回折データは 123 K で収集した。結晶構造は結晶構造解析プログラム Shelx で解析した (Sheldrick, 1990)。ラマン分光測定には、マルチチャンネル CCD 検出器 (Jasco, NRS-1000) を備えた顕微レーザーラマン分光計を使用した。ダイオード励起固体 (DPSS) レーザー (Cobolt, Fandango) を、278.3 K でサンプル (TBA-2-EB セミクラスレートの単結晶および過冷却 TBA-2-EB 水溶液) に照射した。後方散乱光は同じレンズで取り込んだ。DPSS レーザーの波長は 514.5 nm で、出力は 100 mW に調整した。得られたラマンスペクトルのスペクトル分解能は約 1 cm<sup>-1</sup> であった。

## 2) TBA-3-MP セミクラスレートハイドレート

TBA-3-MP は、等モル量のテトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) および 3-メチルペンタン酸の中和により合成した。得られた水溶液を減圧下 313 K で完全に乾燥させて、TBA-3-MP を得た。得られた生成物を <sup>1</sup>H NMR (Bruker, AVANCE500) により確認した。合成した TBA-3-MP の純度は、TBAOH (無水ベース) および 3-メチルペンタン酸の純度とほぼ同じであった。不純物の大部分は、TBAOH 水溶液に元々含まれていたトリ-*n*-ブチルアミン、1-ブロモブタンと臭化カリウムであった。TBA-2-EB と全く同様の手法で TBA-3-MP についても相平衡関係及び分解エンタルピーを求めた。更に、単結晶構造解析を行った。

**Table 4-1**

Information on chemicals used in the present study.

| Chemical name                            | Source                            | Mass fraction purity                    |
|--|-----------------------------------|---|
| Tetra- <i>n</i> -butylammonium hydroxide | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. | 0.402 mass fraction in aqueous solution |
| 3-Methylpentanoic acid                   | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. | > 0.980                                 |
| 2-Ethylbutanoic acid                     | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. | > 0.980                                 |
| Water                                    | distilled and deionized           | resistivity is 0.46 M $\Omega$ m        |

## 4-2-2 結果と考察

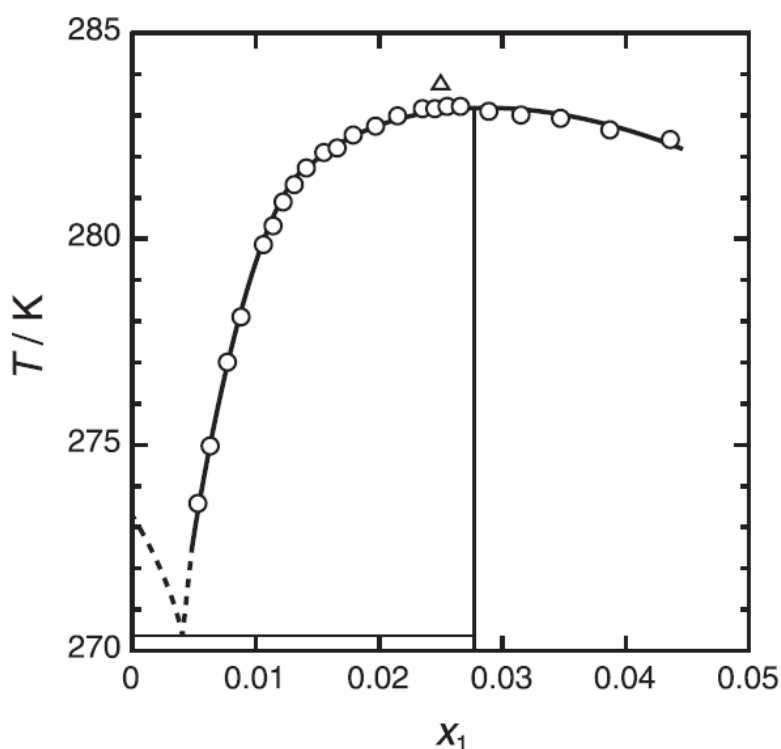
## 1) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの相平衡関係と分解エンタルピー

本研究で直接観察して得られた相平衡（温度  $T$  - 組成  $x$ ）の関係を **Fig. 4-1** に示す。  $x_1=0.0235$  から  $0.0289$ （モル分率）の組成範囲の平衡温度は、すべて約  $283.2\text{ K}$  に位置し、温度の不確かさ（ $\pm 0.05\text{ K}$ ）の範囲内であった。したがって、直接観察の結果に基づいて TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの量論組成を正確に決定することは困難である。量論組成を決定するために、水溶液の単位質量あたりの見かけの分解エンタルピー  $\Delta_d H^{\text{app}}$ （セミクラスレートハイドレートの単位質量ではない）を microDSC で測定した。量論組成以外では、過剰量の水または TBA-2-EB として存在するため、 $\Delta_d H^{\text{app}}$  の値は量論組成で最大に達する。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの  $x_1=0.0245\text{--}0.0315$  での分解の DSC サーモグラムを **Fig. 4-2 (a)** に示す。各組成での見かけの分解エンタルピーを **Fig. 4-2 (b)** に示す。フィッティング 2 次曲線の頂点から、量論組成は最大平衡温度  $283.22 \pm 0.05\text{ K}$  で  $x_1 = 0.0281 \pm 0.0007$  ( $w_1 = 0.365 \pm 0.004$ ,  $n = 34.5 \pm 0.6$ ) であった。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの分解エンタルピーは  $167 \pm 2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  であり、TBAB セミクラスレートハイドレートの分解エンタルピーよりも約 10% 小さかった [13-15]。「TBA-2-EB + 水」の二成分系の共晶温度は  $270.3 \pm 0.6\text{ K}$  であった。なお、量論組成に近い組成では共晶由来のピークが小さく判別できないため、TBA-2-EB 低組成側での DSC サーモグラムの共晶由来ピークから決定した。

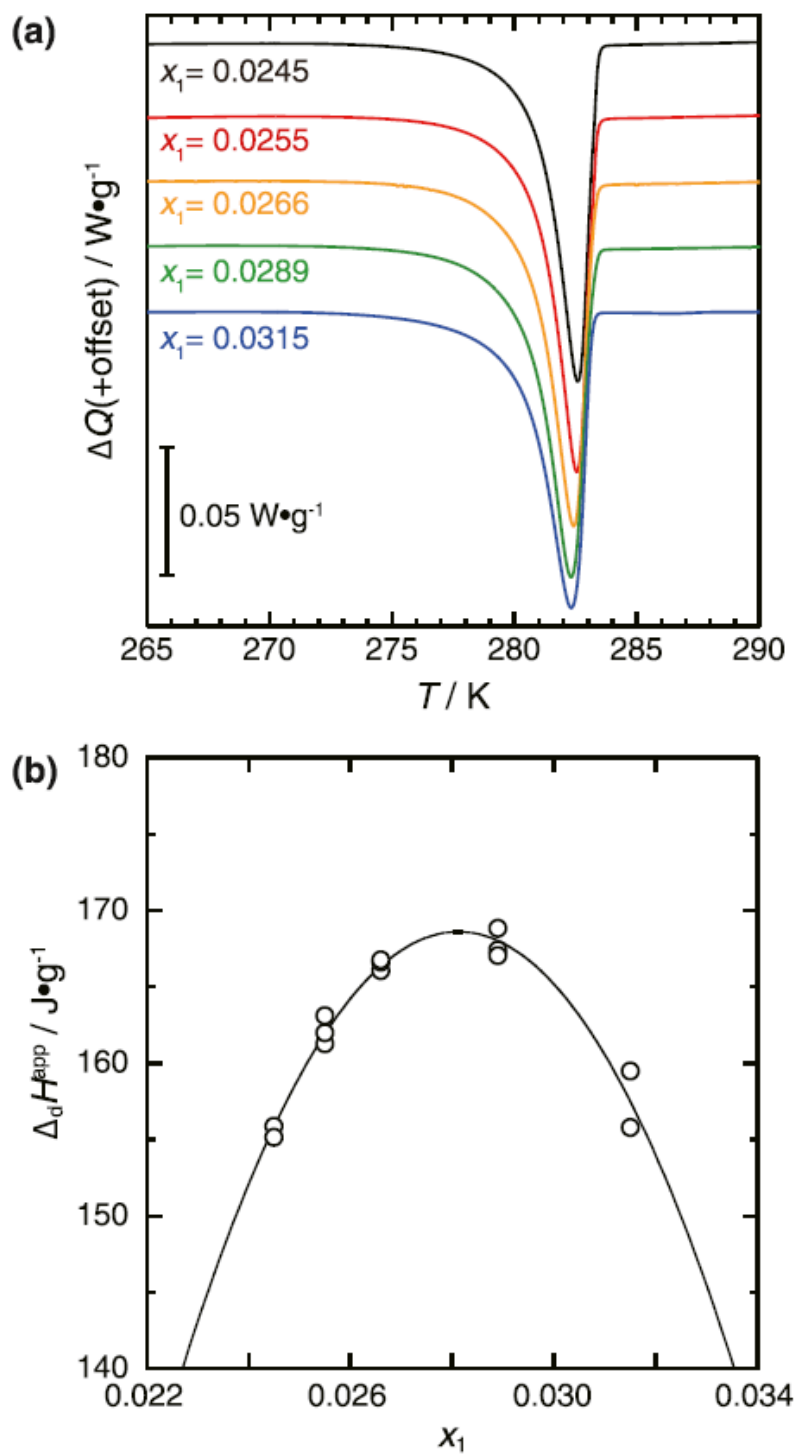
4 つの TBA ブチレート誘導体セミクラスレートハイドレート（TBA ブチレート（TBA-But） [2,8,12]、2-メチルブチレート（TBA-2 MB） [8]、3-メチルブチレート（TBA-3 MB） [8]、および TBA-2-EB セミクラスレートハイドレート [8]）の最大平衡温度と水和数を **Table 4-2** に示す。本研究で得られた TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの最大平衡温度は、文献値よりも  $0.6\text{ K}$  低かった [8]。さらに、本研究で得られた  $34.5 \pm 0.6$  の水和数は、文献値 ( $39 \pm 1$ ) よりも小さかった [8]。差異の原因は不明である。他の研究者による更なる実験が必要である。DSC サーモグラムから、準安定構造は存在しなかった。

一般に、ゲスト分子のサイズ、形状、および化学的性質は、クラスレートハイドレートを安定化するための重要な要素の 1 つである。空ケージに対するゲスト分子の体積占有率は、クラスレートハイドレートの熱力学的安定性に強く影響する [16-18]。4 つの TBA ブチレート誘導体セミクラスレートハイドレートの最大平衡温度を比較すると、TBA-But セミクラスレートハイドレートの平衡温度が最高である。ブチレートアニオンの体積は 4 つのブチレート誘導体の中で最も小さい一方、アルキル鎖の最大長は互いに類似している。TBA ブチレート誘導体セミクラスレートハイドレートの平衡温度が、置換位置によらず、TBA-But セミクラスレートハイドレートより低いことは、ブチレートアニオンのアルキル鎖が占める空隙が細長い形状であることを示唆する。ブチレートのアルファ炭素原子上をメチル基またはエチル基（TBA-2-MB または -2-EB）で置換すると、セミクラスレートハイドレートをより不安定にする可能性がある。おそらく、置換基と、カルボキシ基の酸素原子に隣接する水分子との間の立体障害によるものと思われる。

TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの核生成温度も microDSC で併せて測定した。核生成温度は TBA-2-EB 組成にも依存する。冷却速度が十分に遅く、無攪拌で静止した状態においては、核生成温度はほぼ一定である。生成温度と分解温度の差である最大許容過冷却度 ( $\Delta T$ ) は、潜熱蓄熱材の実用に当たって最も重要な特性の 1 つである [11]。冷却速度の効果を確認するために、さまざまな冷却速度  $0.05\text{-}0.2\text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$  で  $\Delta T$  を測定した。本研究で測定された組成での  $\Delta T$  の最大偏差は  $0.8\text{ K}$  であった。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの  $\Delta T$  は、Fig. 4-3 に示す通りやや組成依存性がある。一方、テトラブチル-*n*-ホスホニウムプロピオネート (TBP-Pro;  $17.7\pm 0.7\text{ K}$ ) またはテトラブチル-*n*-ホスホニウムブチレート (TBP-But;  $15.4\pm 1.4\text{ K}$ ) の  $\Delta T$  は組成にほとんど依存しない [11]。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの量論組成に近い  $x_1=0.0289$  の  $\Delta T$  は  $17.7\text{ K}$  であり、TBAB および TBP-Pro セミクラスレートハイドレート [11] とほぼ同じである。 $x_1=0.015$  未満の組成では、 $\Delta T$  は  $20\text{ K}$  を超えた。 $\Delta T$  のデータが少ないため、差異を議論するにはさらなる調査が必要である。恐らくは、差異は陽イオンと陰イオンのアルキル鎖の立体配座と水分子との相互作用に起因すると考えられる。



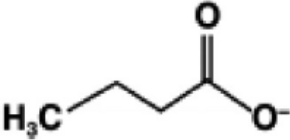
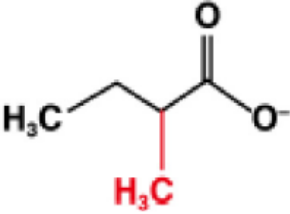
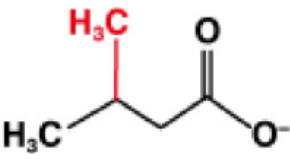
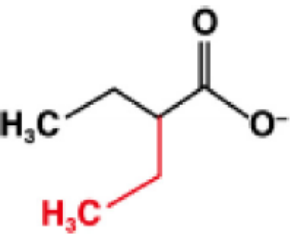
**Fig. 4-1.** Equilibrium temperature–composition diagrams of TBA-2-EB (1) + water (2) system. Circles, present study; triangle, Nakayama and Torigata, 1984 [8]. The stoichiometric composition and the eutectic temperature were determined through the DSC measurements.



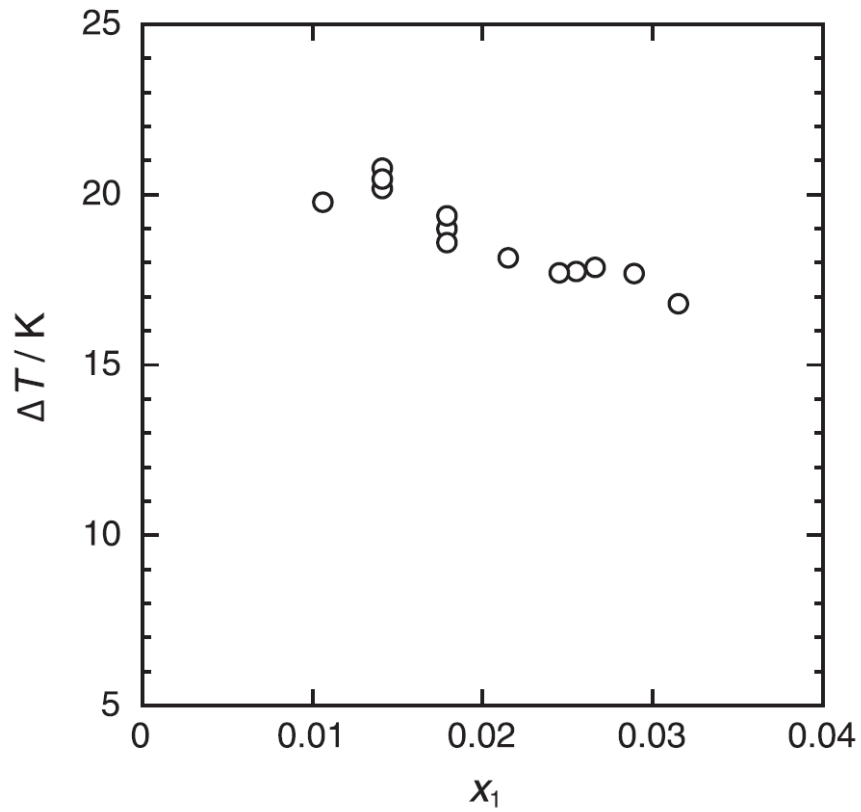
**Fig. 4-2.** (a) DSC thermograms (heat flow  $\Delta Q$ , temperature  $T$ , and mole fraction  $x$ ) of the TBA-2-EB (1) + water (2) system at  $x_1 = 0.0245$  to  $0.0315$ . (b) Apparent dissociation enthalpy  $\Delta_d H^{\text{app}}$  at each composition in (a).

**Table 4-2**

Maximal equilibrium temperature ( $T$ ) and hydration number ( $n$ ) of TBA butyrate-derivative semiclathrate hydrates.

| Butyrate-derivative anion   | $T / K$            | $n$               | ref.          |
|---|--------------------|-------------------|---------------|
| butyrate (But)  |                    |                   |               |
|    | 294.8 <sup>a</sup> | 27.4 <sup>a</sup> | [4]           |
|   | 290.2              | 31 ± 1            | [8]           |
|   | 288.6              | 32.5              | [12]          |
| 2-methylbutyrate (2 MB)   |                    |                   |               |
|    | 280.9              | 40 ± 1            | [8]           |
| 3-methylbutyrate (3 MB)   |                    |                   |               |
|  | 285.0              | 39 ± 1            | [8]           |
| 2-ethylbutyrate (2 EB)  |                    |                   |               |
|  | 283.22 ± 0.05      | 34.5 ± 0.6        | present study |
|   | 283.8              | 39 ± 1            | [8]           |

<sup>a</sup> In Dyadin et al. (1984), nine kinds of hydration numbers of TBA-But semiclathrate hydrates were reported. Here, we adopted the most stable structure.



**Fig. 4-3.** Compositional dependence of maximum allowable degree of supercooling ( $\Delta T$ ) in TBA-2-EB semiclathrate hydrate nucleation at atmospheric pressure. The symbol  $x_1$  stands for the mole fraction of TBA-2-EB in the aqueous solutions.

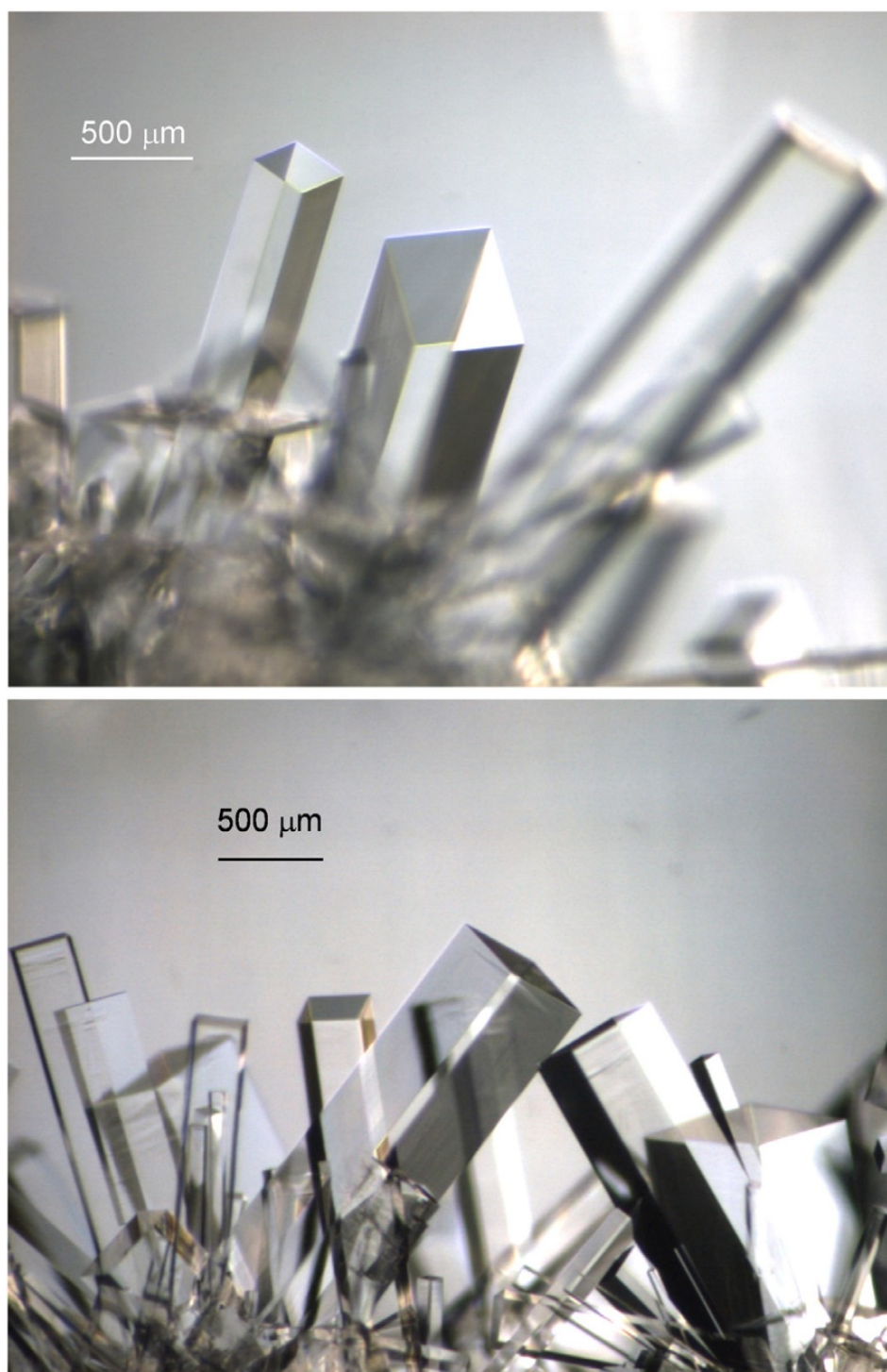


## 2) TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの結晶学的および分光的データ

TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの単結晶の代表的な写真を Fig. 4-4 に示す。結晶は、断面が正方形の角柱状結晶であった。単結晶 X 線回折の測定条件と結果を Table 4-3 に示す。決定した TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの単位格子は、123 K において格子定数  $a = 2.3326 \pm 0.0001$  nm および  $c = 1.2326 \pm 0.0009$  nm の正方晶であった。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの格子定数は TBA ブチレート ( $P4/mmm$ ,  $a = 2.37$  nm,  $c = 1.24$  nm, 263 K) [4] および TBA-ペンタノエート (TBA-valerate) ( $P4_2/mnm$ ,  $a = 2.3322$  nm,  $c = 1.2278$  nm, 150 K) [19] に近い。TBA-ペンタノエートハイドレートの格子定数と比較すると、TBA-2-EB ハイドレートの  $a$  格子の長さは近いが、 $c$  格子はやや長い。(注：前者の測定温度は後者よりも高い。前者が 150 K で後者が 123K)。このような違いは、ケージ内における陰イオンの配位によって引き起こされる。2-EB アニオンは、分岐した2つのエチル鎖が、ペンタノエートの炭素鎖よりも短い構造の柔軟性に劣るため、相対的に長い格子を構成する。本測定では、良質の回折データにもかかわらず、結晶の空間群を決定することはできなかった。これはおそらく、ハイドレート構造中において 2-EB アニオンが無秩序に振る舞うためである。この材料の構造特性を調べるには、NMR 測定などの更なる分析が必要である。

単結晶 TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートおよび過冷却 TBA-2-EB 水溶液の中の TBA-2-EB および水分子のラマンスペクトルを 278.3 K で記録した。Fig. 4-5 に示す通り、単結晶と水溶液のスペクトルは異なる。200  $\text{cm}^{-1}$  (セミクラスレートハイドレートの格子モード)、1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  (TBA カチオンのブチル鎖)、2940  $\text{cm}^{-1}$  (C-H 伸縮振動)、3050-3600  $\text{cm}^{-1}$  (O-H 振動) 付近で有意差を検出した。一見すると、TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートのスペクトルは、TBAB セミクラスレートハイドレートのスペクトル (正方晶、 $n = 26$ ) に似ている [20]。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートのラマンスペクトルと TBAB セミクラスレートハイドレートのラマンスペクトルを注意深く比較すると、カルボキシ基の COO 対称伸縮振動に対応する 1410  $\text{cm}^{-1}$  付近にわずかな違いがある [21]。TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートと TBA-2-EB 水溶液の間の COO 対称伸縮振動のスペクトル差は非常に小さい。そのピークはセミクラスレートハイドレートでは 1411  $\text{cm}^{-1}$  で検出されたが、水溶液では 1410  $\text{cm}^{-1}$  で検出された。

TBA-2-EB および TBAB セミクラスレートハイドレートのスペクトルが類似していることは、TBA-2-EB セミクラスレートハイドレート形成過程において TBA カチオンのブチル鎖が、TBAB セミクラスレートハイドレート形成過程と同様の立体構造の変化を受けることを意味する。即ち、2-EB アニオンのアルキル鎖は、TBA カチオンの立体構造に大きな影響を与えない。この結果は、2-EB アニオンのカルボキシ基が水素結合ネットワークに参加することと矛盾しない [6,7,15]。2-EB アニオンのアルキル鎖は、水素結合ネットワーク上のカルボキシ基から隣接する空のケージの内部にぶら下がっている。

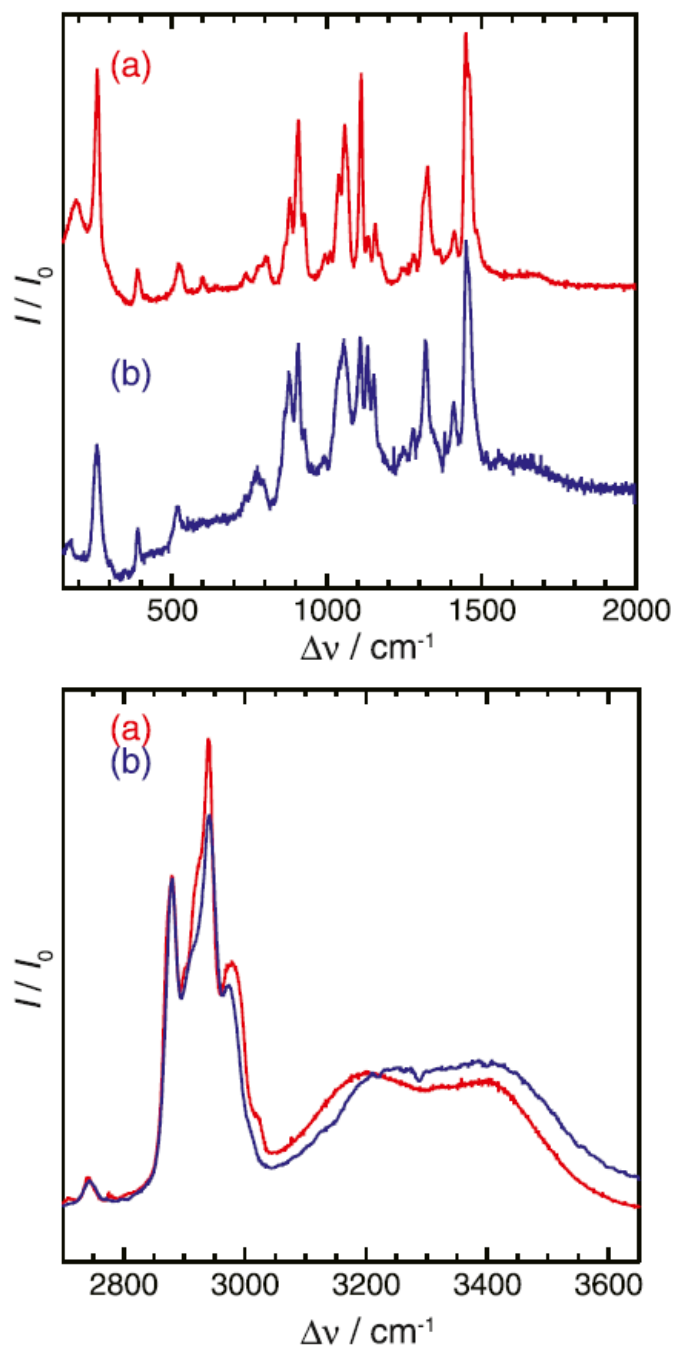


**Fig. 4-4.** Typical photos of single crystals of TBA-2-EB semiclathrate hydrates in different fields of view.

**Table 4-3**

Crystallographic data for the TBA-2-EB semiclathrate hydrate.

|  |  |
|--|--|
| Crystal  | TBA-2 EB semiclathrate hydrate                           |
| Lattice  | Tetragonal   |
| Unit cell dimensions                           | $a = 2.3326 \pm 0.0001$ nm<br>$c = 1.2326 \pm 0.0009$ nm |
| Crystal size                                   | 0.3 mm $\times$ 0.4 mm $\times$ 0.5 mm                   |
| Source   | Mo $K\alpha$ (wave length: 0.071073 nm)                  |
| Temperature                                    | 123.0 $\pm$ 0.1 K  |
| Index ranges                                   | $-30 < h < 28$ , $-30 < k < 28$ , $-15 < l < 16$         |
| Reflections collected/unique                   | 65,719/8037  |
| $\theta$ range for data collection<br>min, max | 3.097, 27.481  |
| Completeness to $2\theta$                      | 0.998013   |
| $R_{\text{int}}/R_{\sigma}$                    | 0.0726/0.0679  |



**Fig. 4-5.** Raman spectra (Intensity  $I$ , Raman shift  $\Delta\nu$ ) of single crystal of TBA-2-EB semicathrate hydrate (a, red) and supercooled TBA-2-EB aqueous solution (b, blue). Both spectra were recorded at 278.3 K and 0.1 MPa.

3) TBA-3-MP セミクラスレート水ドレートの相平衡関係と分解エンタルピー

TBA3-MP セミクラスレート水ドレートの  $w_1 = 0.2981-0.4891$  での分解の DSC サーモグラムを Fig. 4-6 (a) に、各組成での分解温度を Fig. 4-6 (b) に示す。

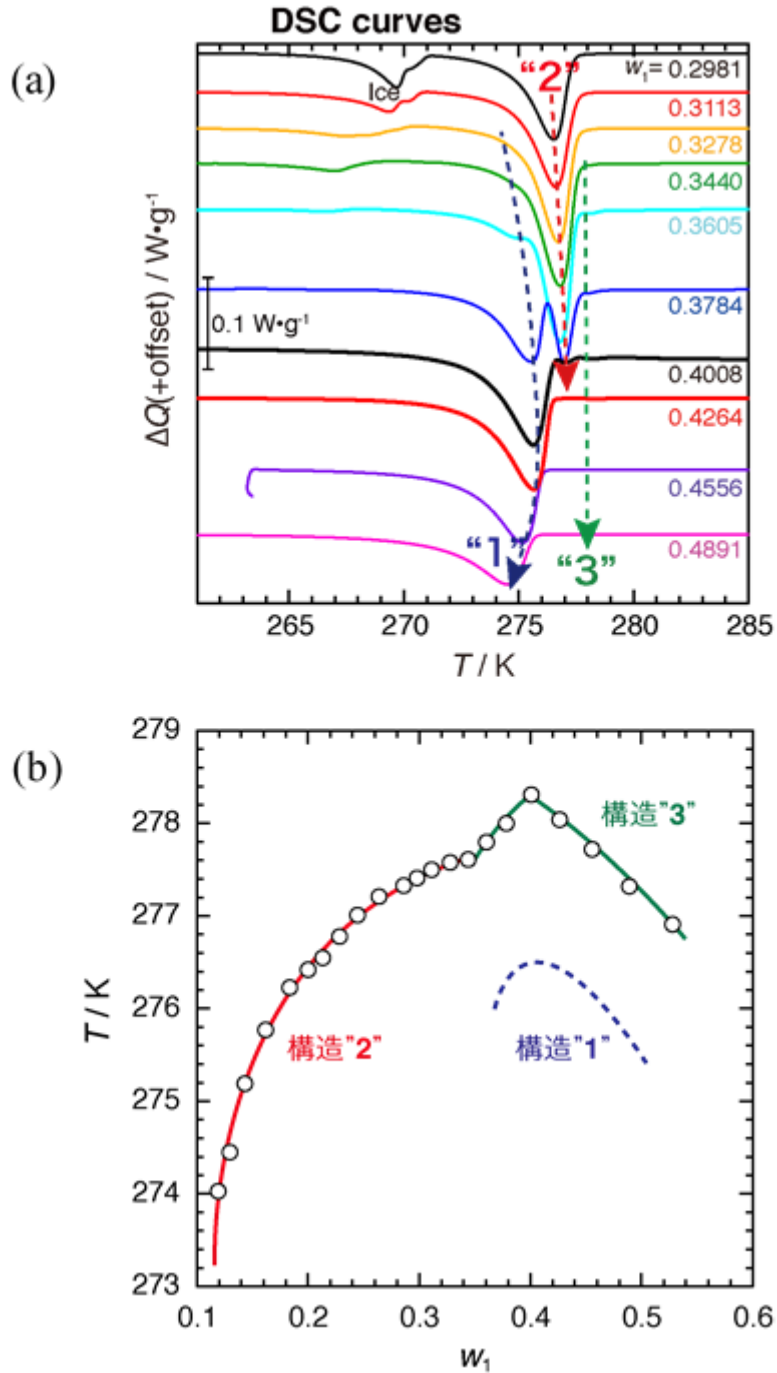


Fig. 4-6. (a) DSC thermograms (heat flow  $\Delta Q$ , temperature  $T$ , and mass fraction  $w$ ) of the TBA-3-MP (1) + water (2) system at  $w_1 = 0.2981$  to  $0.4891$ . (b)  $T-w$  diagram of TBA-3-MP (1) + water (2) system.

TBA3-MP セミクラスレートハイドレートでは、準安定相を含め 3 種類の構造が出現することを DSC より確認した (Fig. 4-6 (b) に構造”1”~”3”で区別している)。最大平衡温度は、構造”3”が示す  $278.31 \pm 0.05$  K であり、その時の組成は  $w_1 = 0.401$  であった。ただし、構造”3”は DSC サーモグラムから明らかなように、その生成量は非常にわずかであり、潜熱の利用には適さない。次に、高温側に存在する構造”2”は最大温度が  $277.61 \pm 0.05$  K であった。最も低温側で存在する構造”1”は、常に準安定相であり、Fig. 4-6 (b) の相図には出現しない (模式的に破線で示す) が、潜熱量としては十分大きな値を示す。よって、構造”1”と”2”の 2 つの構造について、得られた最大熱量を下記にまとめる。ただし、組成は必ずしも各構造の量論組成とは限らないことに留意する必要がある。

構造”1” :  $w_1 = 0.40-0.42$  にて、 $\Delta_d H = 145 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

構造”2” :  $w_1 = 0.35-0.36$  にて、 $\Delta_d H = 155 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

TBA3-MP セミクラスレートハイドレートの分解エンタルピーは、TBAB セミクラスレートハイドレートよりも約 20-25 % 小さかった [13-15]。

#### 4) TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの結晶学的データ

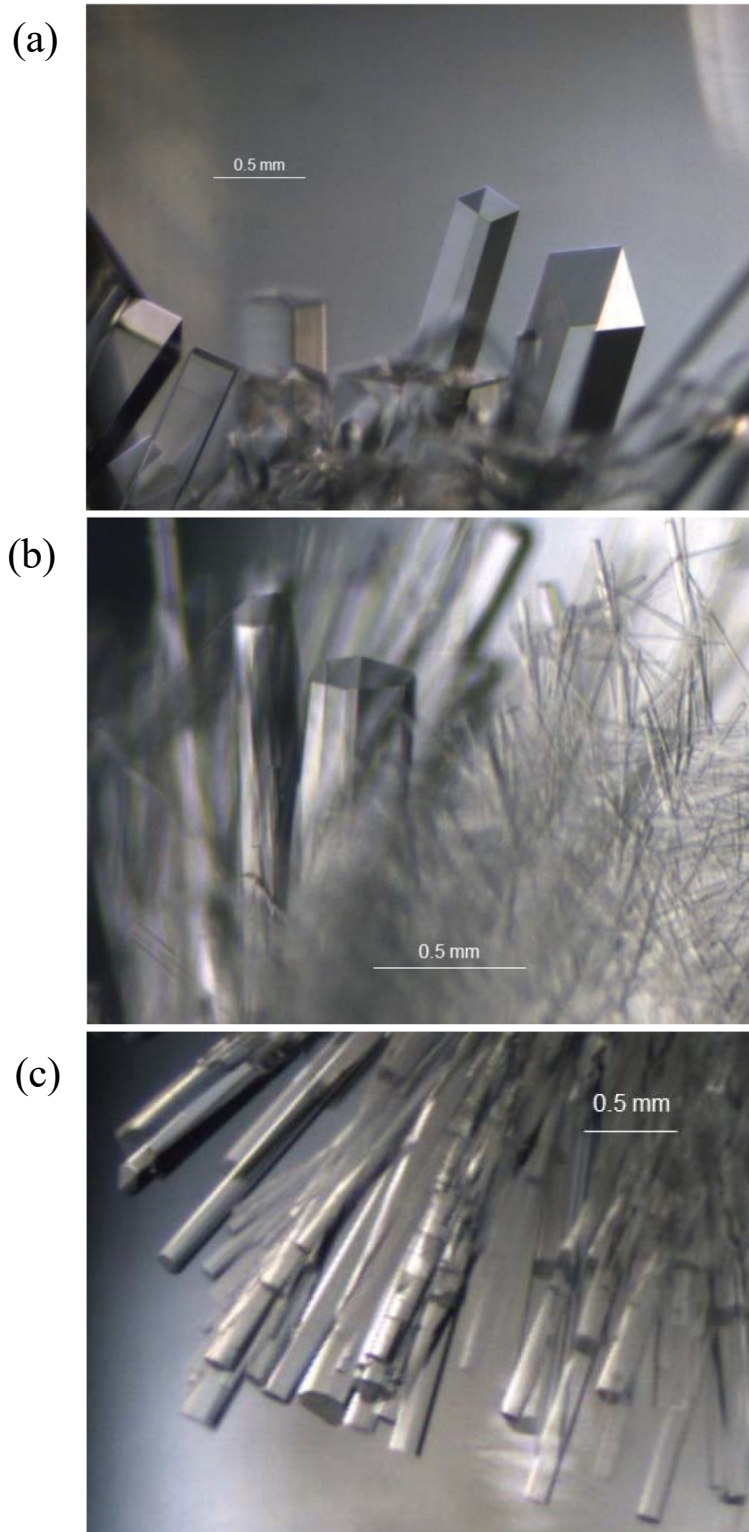
TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの単結晶 X 線回折の測定条件と結果を TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートと併せて Table 4-4 に示す。

**Table 4-4**

X-ray diffraction measurement conditions and results.

|  | <b>Sample 1</b><br><b>TBA-2-EB</b><br><b><math>w=0.352</math></b> | <b>Sample 2</b><br><b>TBA-3-MP</b><br><b><math>w=0.328</math></b><br><b>構造”2”</b> | <b>Sample 3</b><br><b>TBA-3-MP</b><br><b><math>w=0.426</math></b><br><b>構造”1”</b> |
|--|---|---|---|
| Space group                                    | <i>P</i> -4   | <i>P</i> -4   | <i>P</i> 4 <sub>2</sub> /m  |
| Lattice  | tetragonal  | tetragonal  | tetragonal  |
| Unit cell dimensions                           | $a = 23.326 \text{ \AA}$<br>$c = 12.326 \text{ \AA}$              | $a = 23.304 \text{ \AA}$<br>$c = 12.392 \text{ \AA}$                              | $a = 23.2814 \text{ \AA}$<br>$c = 12.4499 \text{ \AA}$                            |
| Crystal size                                   | 0.3 x 0.4 x 0.5 mm  | 0.2 x 0.3 x 0.5 mm  | 0.2 x 0.3 x 0.5 mm  |
| Index ranges                                   | $-30 < h < 28,$<br>$-30 < k < 28,$<br>$-15 < l < 16$              | $-30 < h < 30,$<br>$-30 < k < 29,$<br>$-15 < l < 16$                              | $-30 < h < 29,$<br>$-30 < k < 30,$<br>$-16 < l < 16$                              |
| Reflections collected/unique                   | 15346/9994  | 15438/6207  | 8095/3754   |
| $\theta$ range for data collection<br>min, max | 3.097, 27.481   | 3.095, 27.482   | 3.093, 27.480   |
| $R_{int}/R_{\sigma}$                           | 0.0770/0.0438   | 0.1591/0.1105   | 0.1526/0.0841   |

また、生成したサンプルの外観写真を **Fig. 4-7** に示す。結晶を成長させる際の過冷却度は 2-3 K とした。すべて角柱状の結晶を生じた。それぞれのサンプルの特徴については **Table 4-5** の通りであった。



**Fig. 4-7.** (a-c) Appearances of single crystal samples. (a:Sample 1, b:Sample 2, c:Sample 3)

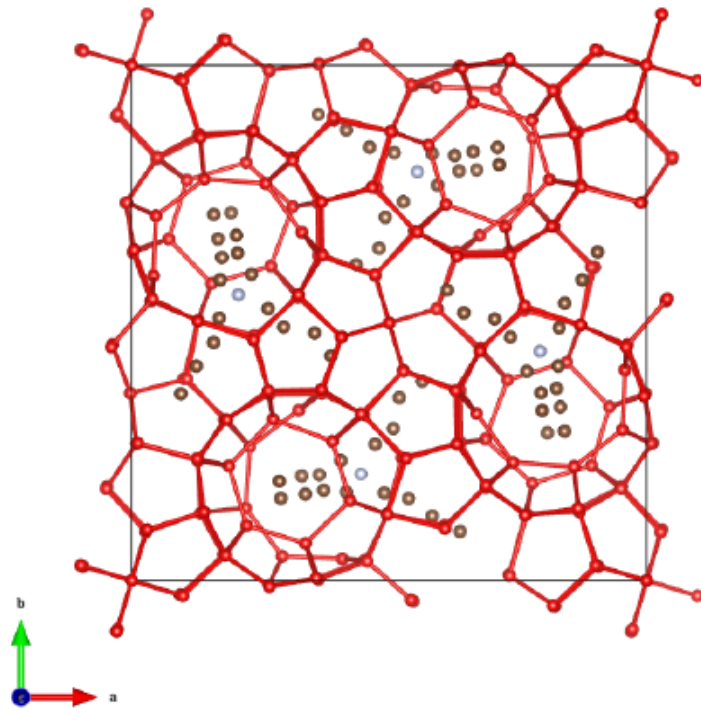


Table 4-5

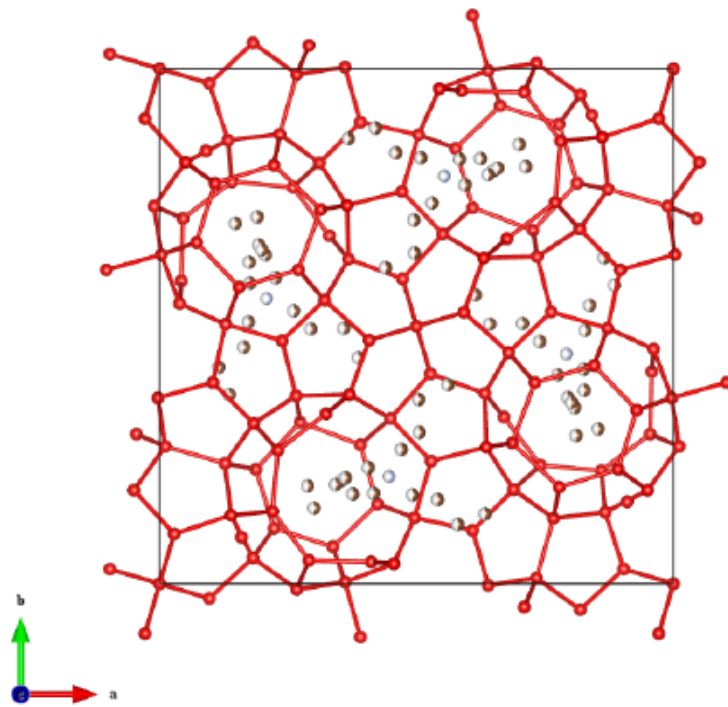
Appearances of single crystal samples.

| Sample | 外 観   |
|--------|---|
| 1      | 観察した限りでは、断面が正方形に近い形状の結晶のみを生じた。長手方向への成長が速かったが、太さ方向にも成長し、大きいものでは1 mm 以上の太さの結晶となった。    |
| 2      | 6 角形等の多角形状の断面を有する角柱結晶が得られた。Sample 1 と比較して細長い結晶となり、過冷却度を1 K 程度まで小さくしても太さは大きく変化しなかった。 |
| 3      | Sample 2 と同様の結晶で、外見上の差異は確認できなかった。   |

結晶系はすべてのサンプルで正方晶となった。得られた空間群は Sample 3 のみ異なっていた。単位格子のサイズにも有意な差が見られた。Sample 2 と Sample 3 を比較すると、後者の方が  $c$  軸長が長くなっていた。Sample 1 は Sample 3 よりも  $c$  軸長が約 1% 短かった。Fig. 4-8 に Sample 2 と Sample 3 の結晶構造を示す。得られたすべての結晶構造において、12 面体ケージの一部分に歪みが確認された。この歪みは、カチオンに近接する水分子をアニオンのカルボキシ基が置換したために生じたと考えられる。一方でアニオンのアルキル鎖は、歪みのない部分に配向していると考えられる。



(a) Sample 2



(b) Sample 3

Fig. 4-8.(a, b) Crystal structure of samples 2 and 3 viewed from *c*-axis direction.

### 4-3 金属カルボン酸による TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制

#### 4-3-1 実験方法

##### 1) サンプル調製

この研究で使用した化学物質を **Table 4-6** に示した。TBA-3-MP は、等モル量の 3-メチルペンタン酸とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) の中和により合成した。得られた水溶液を減圧下 313 K で完全に乾燥させて、TBA-3-MP を得た。得られた生成物を <sup>1</sup>HNMR (Bruker, AVANCE500) により確認した。合成した TBA-3-MP の純度は、TBAOH (無水ベース) および 3-メチルペンタン酸の純度とほぼ同じであった。不純物の大部分は、TBAOH 水溶液に元々含まれていたトリ-*n*-ブチルアミン、1-ブロモブタン、臭化カリウムであった。TBA-3-MP (0.10 モル) を純水 (3.53 モル) に溶解して、TBA-3-MP の水溶液 (36 重量%) を得た。

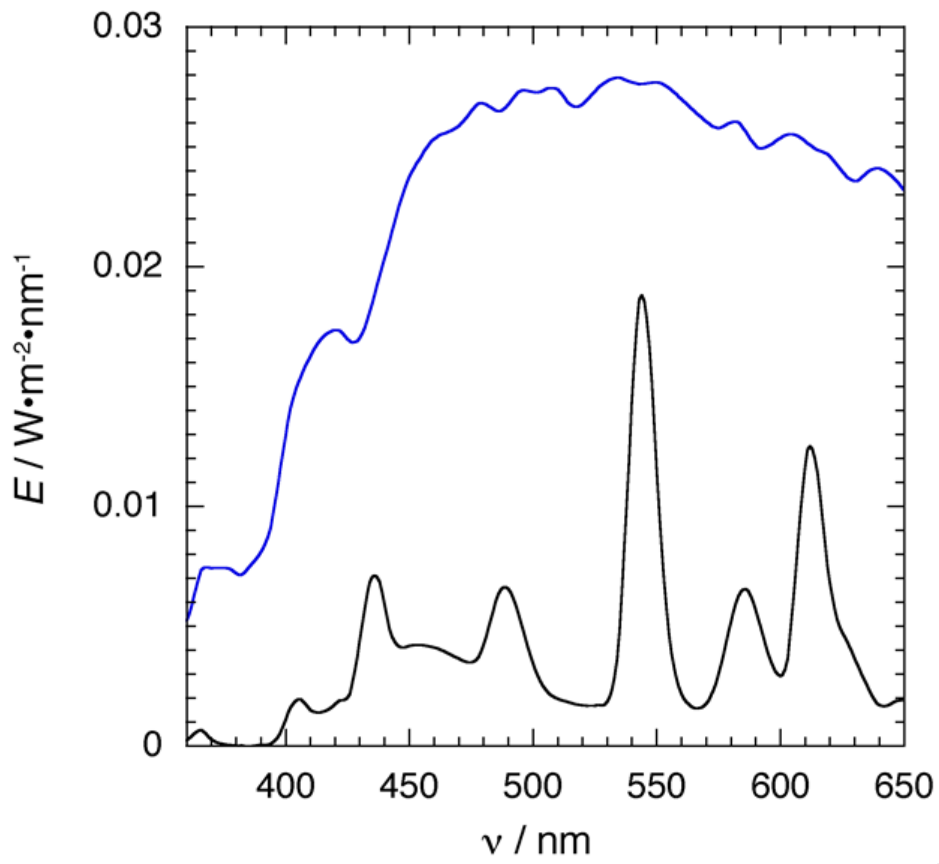
大半の金属カルボン酸は **Table 4-6** に示す化学物質 (試薬) をそのまま使用した。唯一、ペンタン酸銀 (AgPA) のみを次の方法で合成した。まず、等モル量の硝酸銀とペンタン酸を暗室で水に加えた。次に、中和のために水酸化ナトリウム水溶液を添加すると、AgPA が沈殿した。最後に AgPA の沈殿物を濾過した後に洗浄し、乾燥させて AgPA を得た。

**Table 4-6** に示す各種の金属カルボン酸とフッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) 水溶液を、TBA-3-MP 水溶液 (TBA-3-MP の質量分率、 $w=0.36$ ) に金属 : F : TBA-3-MP = 1 : 10 : 2000 のモル比で加えた。TBAF は、金属カルボン酸の溶解度を補足的に改善する。次に、それを超音波照射によって分散および攪拌し、太陽光の散乱光が入る蛍光灯 (パナソニック、FHF32EX-N-H) 下の室内に 1 日間静置した。サンプルに照射された波長とエネルギーは、照度分光光度計 (Konica Minolta, CL-500A) で測定した。**Fig. 4-9** の通り、400 nm 未満の紫外領域で弱い光エネルギーが検出された。

**Table 4-6**

Information on chemicals used in the present study.

| Chemical name                                    | Source                                  | Mass fraction purity               |
|--|---|------------------------------------|
| 3-Methyl-pentanoic acid                          | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.980                            |
| Tetra- <i>n</i> -butylammonium hydroxide (TBAOH) | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | 0.400-0.440<br>in aqueous solution |
| Silver nitrate                                   | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.998                            |
| Pentanoic acid                                   | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.980                            |
| Sodium hydroxide                                 | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | 1.0 mol/L<br>in aqueous solution   |
| Tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride (TBAF)   | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | 0.70-0.80<br>in aqueous solution   |
| Copper (I) acetate                               | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.93                             |
| Copper (II) acetate monohydrate                  | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.95                             |
| Nickel (II) acetate tetrahydrate                 | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.98                             |
| Manganese (II) acetate tetrahydrate              | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.99                             |
| Cobalt (II) acetate tetrahydrate                 | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.99                             |
| Zinc acetate                                     | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | 0.98-1.05                          |
| Iron (II) acetate                                | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.90                             |
| Silver acetate                                   | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.999                            |
| palladium (II) acetate                           | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.       | > 0.980                            |
| Iridium acetate                                  | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.920                            |
| Gold (III) acetate                               | FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation | > 0.999                            |
| Water  | ion-exchanged                           | The resistivity is<br>18.03 MΩcm   |



**Fig. 4-9.** Scattered sunlight (blue) and fluorescent room lamp (Panasonic, FHF32EX-N-H) (black) at experimental condition.

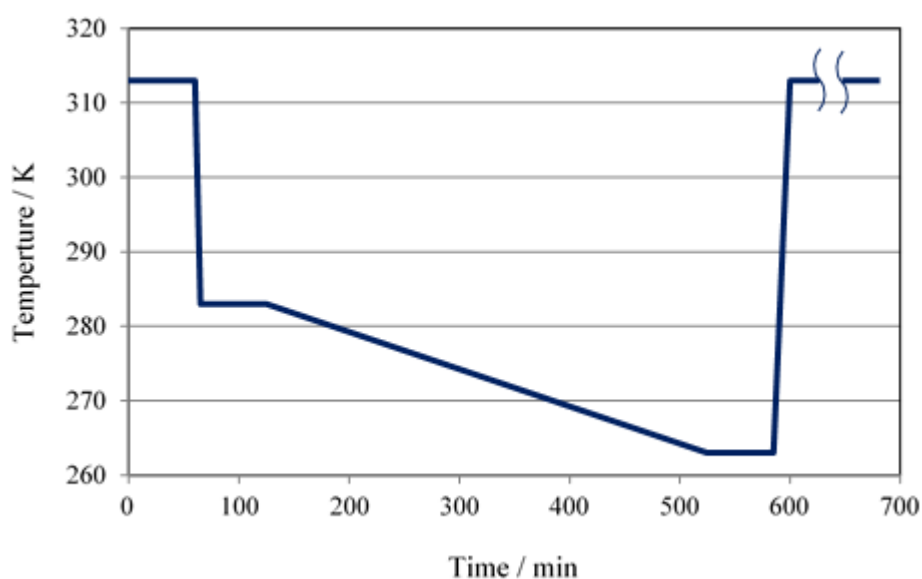
## 2) 過冷却度の測定

1)で調製したサンプルについて、TBAF、各種金属カルボン酸の組合せを **Table 4-7** に示す。金属カルボン酸の金属種のみを記載した。金属が銀のサンプルについては、カルボン酸が酢酸の場合は AgAc、ペンタン酸の場合は AgPA と記載した。金属 : F : TBA-3-MP = 1 : 10 : 2000 のモル比で TBA-3-MP の重量が 0.36 g となる様に調製し、9 cm<sup>3</sup> のスクリー管瓶に封入した。スクリー管瓶の底に熱電対を固定した。恒温槽 (Espec, SU-241) に入れて **Fig. 4-10** に示す温度プロファイルで運転し、サンプル温度は熱電対を通してモニターした。TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの平衡温度は 277.6 K である。サンプルは恒温槽内で **Fig. 4-10** の通り、313 K で完全に融解させた後、283 K で 60 min 保持し、その後 263 K まで  $-0.05 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$  で降温した。結晶化が開始すると結晶化熱が発生するため、サンプル温度が上昇に転じる。その際の変曲点を結晶化温度として、平衡温度との差分を過冷却度とした。温度サイクルは 14 回繰り返し、過冷却度の平均値と最大値、最小値を求めた。

**Table 4-7**

Combinations of metal carboxylic acids and TBAF.

|              | 1 | 2 | 3     | 4      | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10   | 11   | 12   | 13   | 14 | 15 | 16 |
|--------------|---|---|-------|--------|----|----|----|----|----|------|------|------|------|----|----|----|
| <b>Metal</b> | × | × | Cu(I) | Cu(II) | Ni | Mn | Co | Zn | Fe | AgAc | AgPA | AgAc | AgPA | Pd | Ir | Au |
| <b>TBAF</b>  | × | ○ | ○     | ○      | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ×    | ×    | ○    | ○    | ○  | ○  | ○  |

**Fig. 4-10.** Temperature profile.

4-3-2 結果と考察

過冷却抑制の結果を Fig. 4-11 に示す。金属カルボン酸も TBAF も添加しないサンプル No.1 の場合、過冷却度は約 10 K であった。TBAF のみを添加した No.2 の場合、過冷却度は 9 K であった。TBAF に加えて遷移金属カルボン酸を添加した No.3-9 の場合、過冷却度は約 9-10 K であり、過冷却抑制効果は観察されなかった。TBAF に加えて Pd、Ir、Au のカルボン酸を加えた No.14-16 は約 7-9.5 K であり、顕著な過冷却抑制効果は観察されなかった。TBAF を加えずに Ag のカルボン酸のみ添加した No.10 と 11 の場合、過冷却度は 6 K 弱であり、過冷却抑制効果が観察された。TBAF に加えて Ag のカルボン酸を添加した No.12 と 13 の場合、過冷却度は 4 K 弱であり、明らかな過冷却抑制効果が観察された。TBAF に加えて Ag のカルボン酸を添加した No.12 と 13 の場合、過冷却度は 4 K 弱であり、明らかな過冷却抑制効果が観察された。AgAc と AgPA の間で過冷却度に差異は観察されなかった。

Table 4-7

Combinations of metal carboxylic acids and TBAF.

|       | 1 | 2 | 3     | 4      | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10   | 11   | 12   | 13   | 14 | 15 | 16 |
|-------|---|---|-------|--------|----|----|----|----|----|------|------|------|------|----|----|----|
| Metal | × | × | Cu(I) | Cu(II) | Ni | Mn | Co | Zn | Fe | AgAc | AgPA | AgAc | AgPA | Pd | Ir | Au |
| TBAF  | × | ○ | ○     | ○      | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ×    | ×    | ○    | ○    | ○  | ○  | ○  |

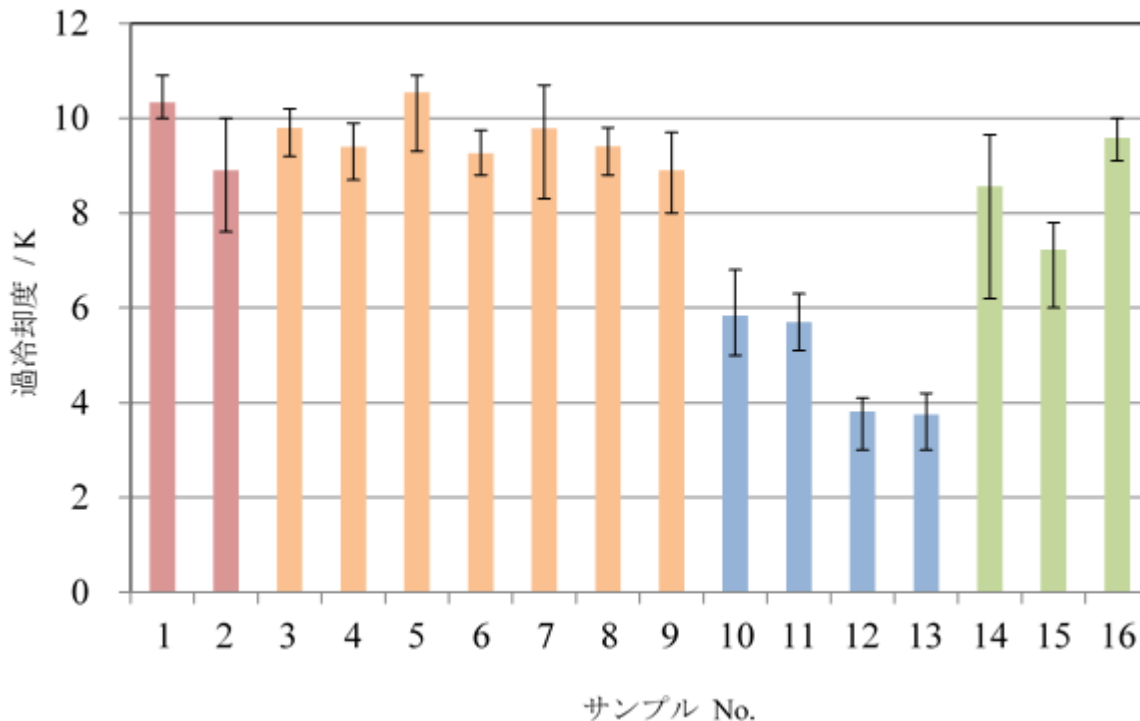


Fig. 4-11. Relationships between supercooling inhibitors and supercooling degree.

#### 4-4 TBA-3-MP 水溶液中の貴金属カルボン酸の存在状態

本節の内容は、以下の論文に出版されている。

Machida et al., J. Cryst. Growth 514 (2019) 14-20.

##### 4-4-1 実験方法

###### 1) サンプル調製

4-3-1 で調製したサンプルに加えて比較試料として、TBA-3-MP 水溶液 ( $w = 0.36$ ) の代わりに、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) 水溶液 ( $w = 0.40$ ) を使用した。

###### 2) 水溶液中の貴金属カルボン酸の状態観察

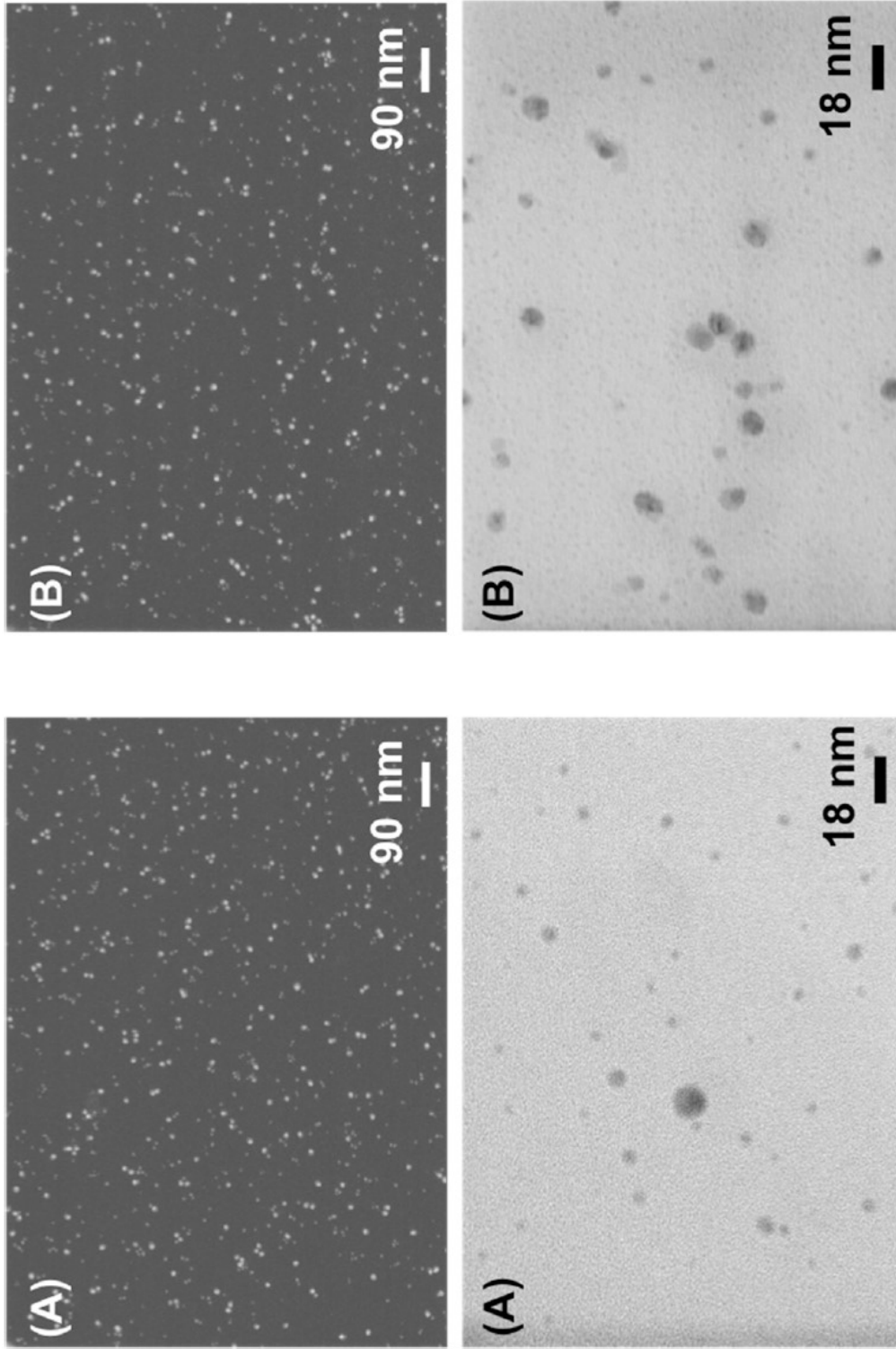
水溶液の構造観察には、凍結切断レプリカ法を用いた [22-26]。参考のため、水溶液をろ過して自然乾燥させた粒子 (レプリカフィルムからではない) を SEM (Hitachi Hi-Technologies, S4800, 加速電圧: 5 kV) で観察し、EDX (AMETEK, Apollo40, SEM attached, acceleration voltage: 15 kV) および XRD (Rigaku, RINT-RAPID, Cu-K $\alpha$ ) で分析した。

##### 4-4-2 結果と考察

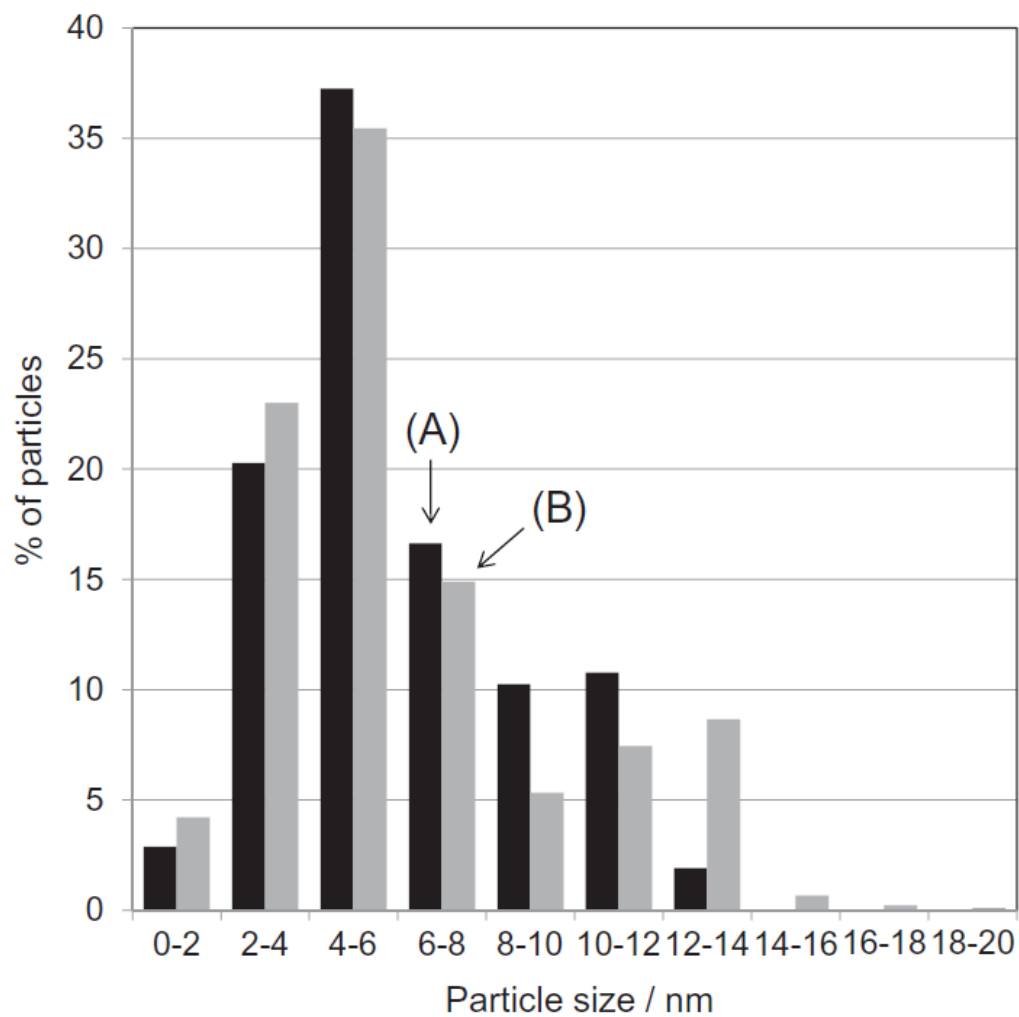
###### 1) TBA-3-MP 水溶液中のカルボン酸銀の状態観察

水溶液の外観は、調製直後は淡白色だが、太陽の散乱光と蛍光灯下の室内に1日間放置すると透明に変化した。さらに、底部に少量のカルボン酸銀の灰色がかかった黒色の沈殿物が観察された。調製直後に暗室に1日間放置した場合は、水溶液の外観は変化せず、淡白色に保たれた。つまり、外観が淡白色から透明に変化するのには、太陽の散乱光と蛍光灯による光反応の結果である。TBAF を加えなかった場合、カルボン酸銀の沈殿物の量がやや増加した。**Fig. 4-12** は、TBAF を含む水溶液と含まない水溶液から調製したレプリカフィルムの STEM 画像を示す (目視できる沈殿物はデカンテーションによって事前に分離した)。両方の STEM 画像で、直径 10 nm 以下の多数のナノ粒子が観察された。一般的に、凍結切断レプリカ法ではサンプル水溶液中の成分はレプリカ膜には取り込まれない。しかし、ナノ粒子の場合には、例外的にナノ粒子がレプリカ膜に残留したと考えられる。**Fig. 4-13** は、**Fig. 4-12** の上段に示した HAADF-STEM 画像から解析した粒度分布を示す。大半の粒子は 10 nm 未満であった。TBAF が存在しない場合、存在する場合よりも 12 nm 以上の粒子数が多いが、12 nm よりも小さい粒子の分布は類似している。適切な量の TBAF を添加すると、ナノ粒子のサイズが全体的に小さくなる。**Fig. 4-14** は、ナノ粒子とその周縁の EDX および EELS 元素分析の結果を示す。

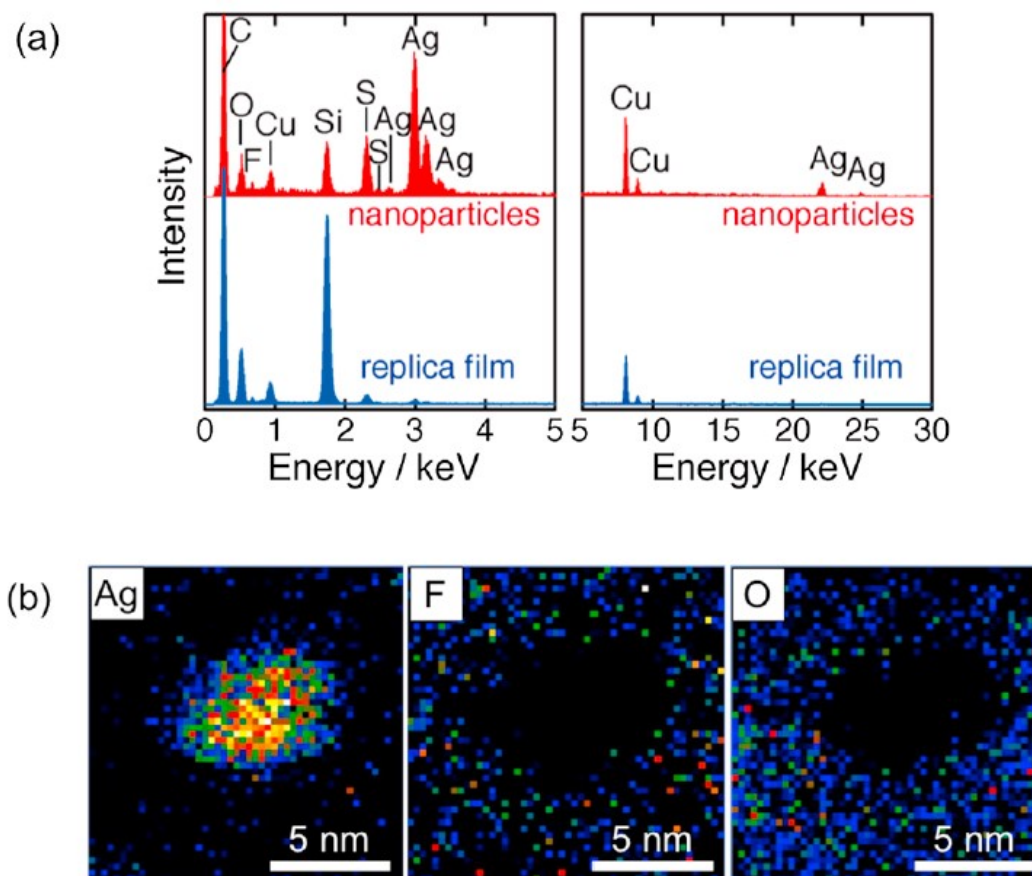




**Fig. 4-12.** HAADF-STEM (top) and SE-STEM (bottom) images of replica films prepared from the aqueous solutions with TBAF (A) and without TBAF (B) including Ag nanoparticles. A number of nanoparticles smaller than 10 nm were observed.



**Fig. 4-13.** Particle size distributions of Ag nanoparticles estimated from HAADF-STEM images of replica films shown in **Fig. 4-12.** (top). (A), with TBAF; (B), without TBAF.



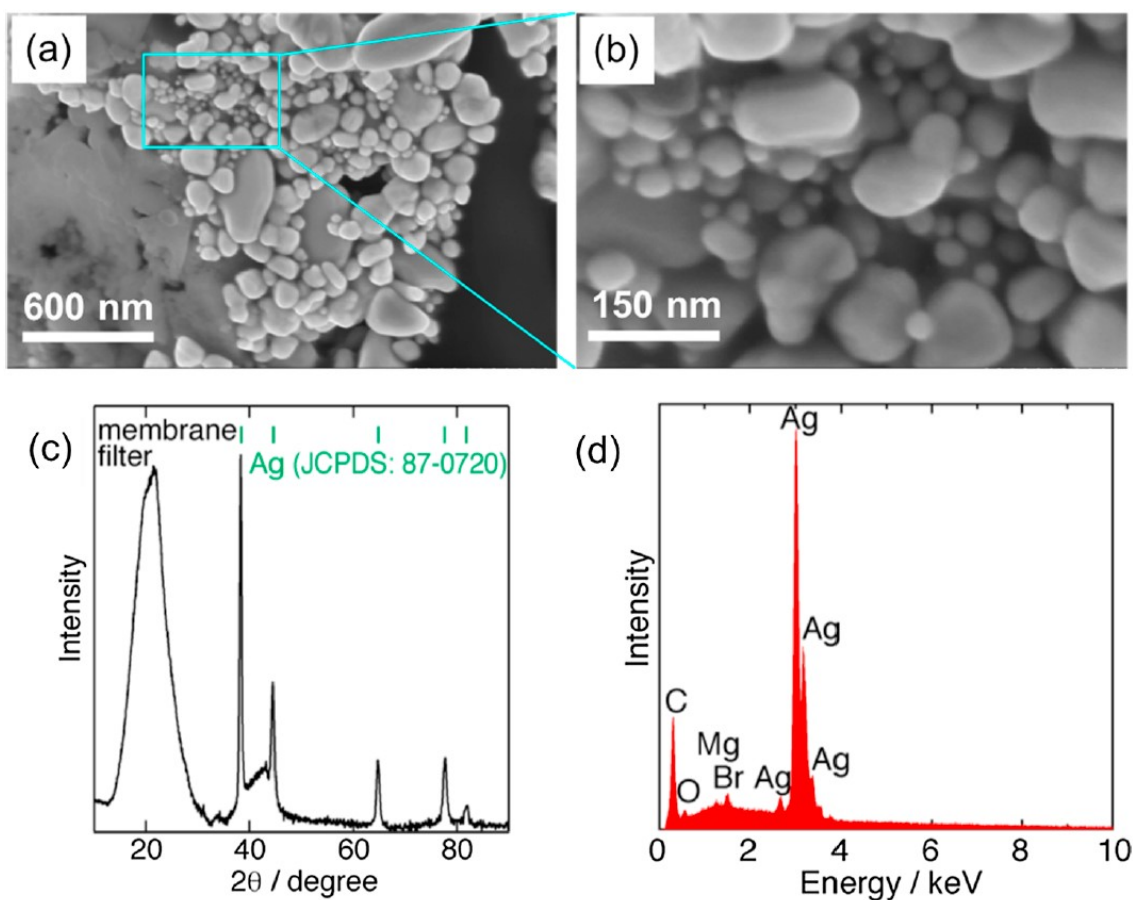
**Fig. 4-14.** (a) EDX charts of Ag nanoparticles (upper, red) and replica film (lower, blue) around nanoparticles, which indicate that the nanoparticles are either metallic silver, silver oxide, or silver sulfide. (b) EELS elemental maps of Ag nanoparticles. The signals derived from fluorine (F) and oxygen (O) atoms did not overlap with that of Ag.

**Fig. 4-14 (a)** の EDX における銅のピークは、SEM 観察用のメッシュグリッドに起因する。Si 成分のピークは、Ag ナノ粒子外の分析ポイントでも検出された。EDX の結果は、ナノ粒子が金属銀、酸化銀、または硫化銀である可能性が高いことを示す。EELS は位置分解能が高いため、ナノ粒子に含まれる元素を特定することができる。フッ素と酸素は銀粒子の周りに散らばっているが、銀とは位置的に重ならなかった。EDX と EELS の両方の結果から、ナノ粒子は金属銀または硫化銀であることがわかる。

一般に、SEM および TEM はナノ粒子の観察に使用される。SEM および TEM は、高真空環境下でサンプルを観察するため、液体サンプルは乾燥させる必要がある。微粒子は乾燥ステップ中にしばしば凝集し、もとの粒子サイズを観察できないことがある。参考のため、**Fig. 4-15 (a)** および **(b)** に、TBA-3-MP 水溶液をろ過して自然乾燥させた粒子をそのまま SEM で観察した画像（レプリカフィルムからではない）を示す。直径 20 nm の粒子も観察されるが、100 nm 以上の凝集粒子が多数ある。**Fig. 4-15 (c)** および **(d)** は、それぞれ、凝集粒子の X 線回折（XRD）パターンおよびそれらの EDX チャートを示す。両方の結果は、凝集粒子が金属銀であることを示す。**Fig. 4-15 (d)** にて硫黄が検出されないことから、本研究で使用された化学物質には硫黄成分は含まれないと判った。

**Fig. 4-14 (a)** と **Fig. 4-15 (d)** における硫黄成分に関する差異は次の様に考えられる。**Fig. 4-14** では、レプリカフィルム内の銀ナノ粒子を観察した。銀ナノ粒子は非常に高い表面活性を持っているため、EDX 測定前の乾燥保管中にゴム製パッキングに由来する硫黄が銀ナノ粒子と反応したと考えられる。**Fig. 4-15** では、水溶液のろ過によって回収された Ag サンプルを直接分析した（凍結割断レプリカ法経由ではない）。ろ過および乾燥プロセスでは、Ag ナノ粒子が凝集し、その結果、表面活性が低下したと考えられる。粒子サイズに起因する表面活性の差異が、**Fig. 4-14 (a)** と **Fig. 4-15 (d)** の違いが生じた理由である。

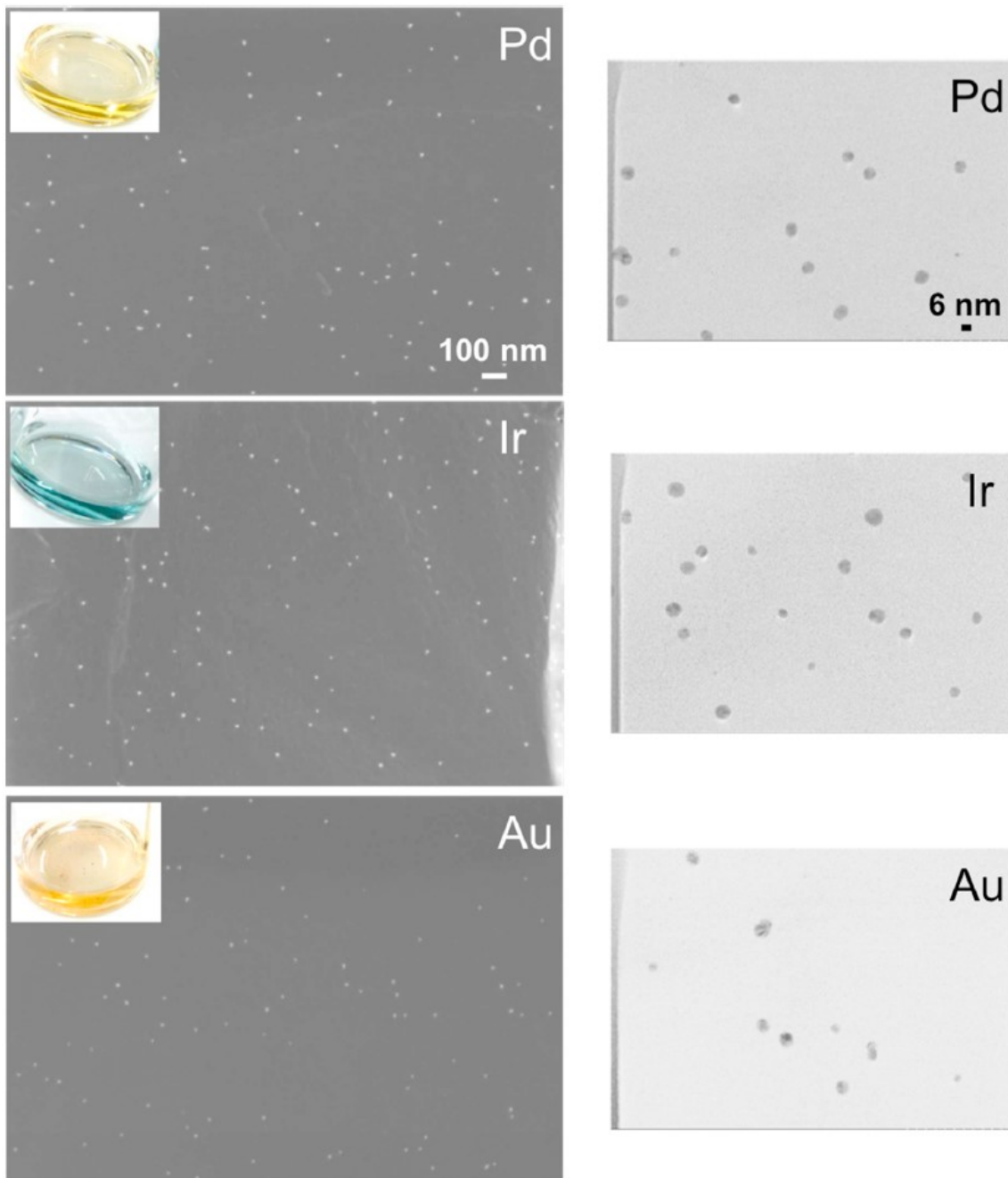
また、これらの結果から、溶液中のナノ粒子と溶液構造を観察する手段として、凍結割断レプリカ法はナノ粒子を凝集させない優れた手法であると判る。



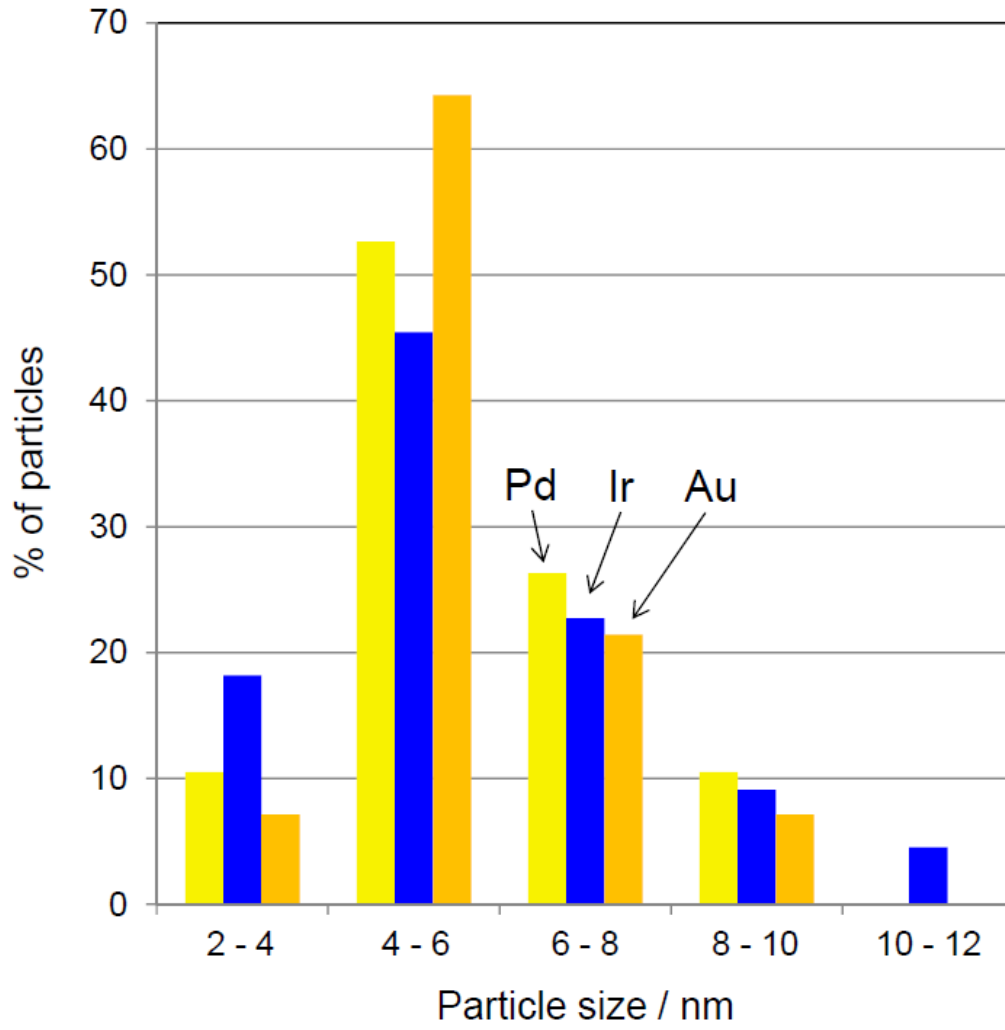
**Fig. 4-15.** (a) and (b) SEM images obtained from the direct SEM observation (not from the replica film) of Ag particles obtained by filtering and naturally drying the aqueous solution. (c) XRD pattern of agglomerated particles shown in (a) and (b). The pattern indicates that the agglomerated particles are metallic silver. (d) EDX chart of Ag agglomerated particles shown in (a) and (b).

## 2) TBA-3-MP 水溶液中における Pd、Ir、Au のカルボン酸の状態観察

**Fig. 4-16** は、パラジウム、イリジウム、金のカルボン酸を含む TBA-3-MP 水溶液の外観とそれらから調製されたレプリカフィルムの SEM 及び STEM 画像を示す。各水溶液の外観は、それぞれ黄色、青緑色、およびオレンジ色であった。カルボン酸イリジウムのサンプルだけは完全に溶解したように見えたが、他は少量の沈殿物が残留した。**Fig. 4-17** は、**Fig. 4-16** の STEM 画像から解析した粒度分布を示す。全てのサンプルで直径 10 nm 以下のナノ粒子が形成された。それらの粒度分布は、カルボン酸銀のサンプルと類似している。



**Fig. 4-16.** Appearances of the aqueous solutions and SEM and SE-STEM images of replica films of aqueous solutions including Pd, Ir, and Au nanoparticles. The enlargement magnifications of Ir and Au images are the same as that of Pd one.



**Fig. 4-17.** Particle size distributions of Pd, Ir, and Au nanoparticles estimated from SE-STEM images of replica films shown in **Fig. 4-16**.

### 3) ナノ粒子形成メカニズムに関する考察

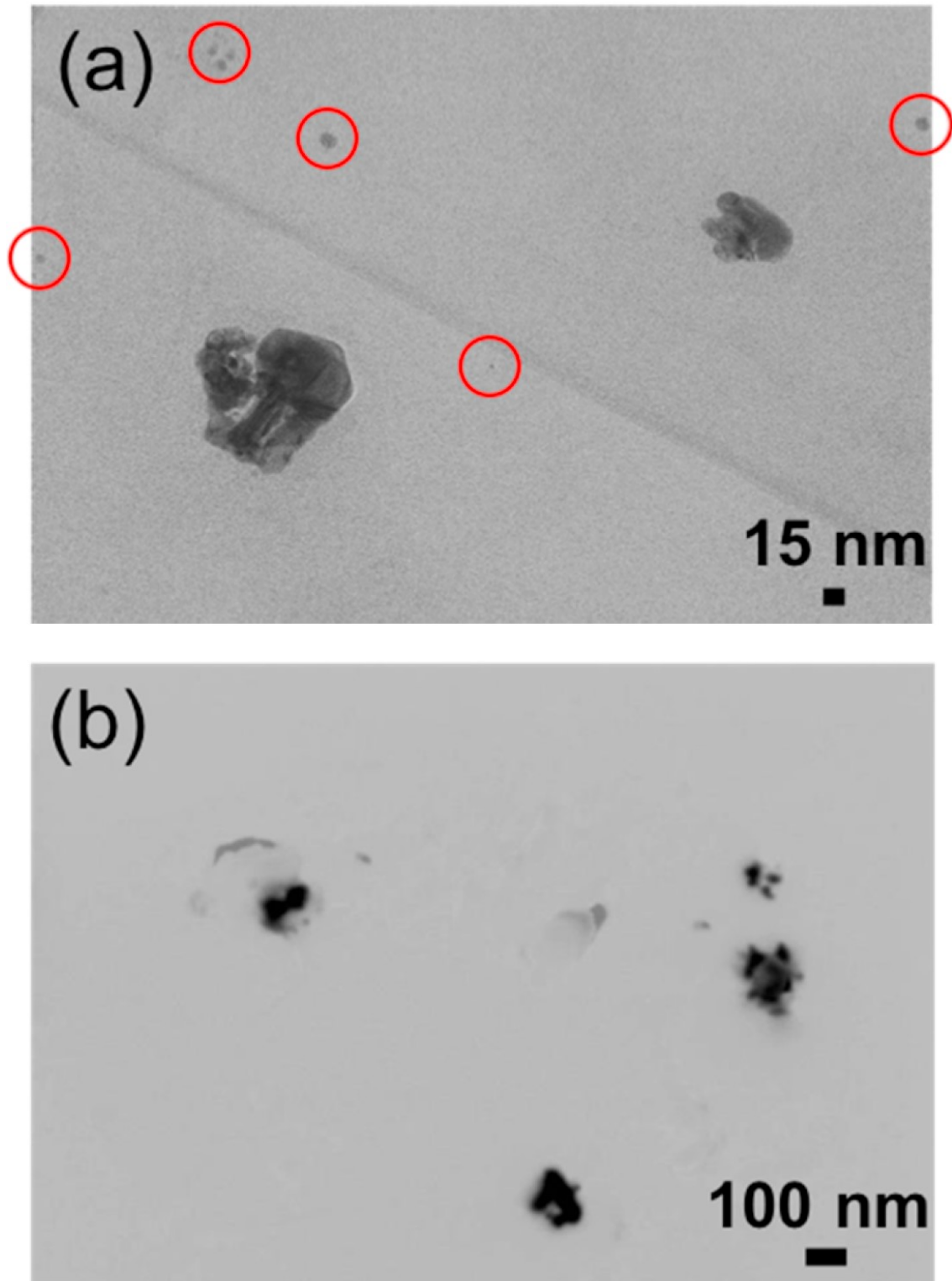
**Fig. 4-18 (a)** は、TBA-3-MP 水溶液の代わりに純水を使用した場合のレプリカフィルムの STEM 画像を示す。10 nm 以下の金属銀ナノ粒子と 100 nm を超える粗大粒子が共存していた。TBA-3-MP が不在の場合には AgPA の水に対する溶解度が十分でないため、形成されるナノ粒子の数は少なくなる。粗大粒子は、適切な保護剤が存在しない場合に銀金属粒子の凝集により形成される。

**Fig. 4-18 (b)** は、TBA-3-MP の代わりに TBAB 水溶液を用いた場合のレプリカフィルムの STEM 画像を示す。100-200 nm の粗大粒子が観察された。EDX による元素分析の結果、粗大粒子は金属銀ではなく臭化銀であった。臭化銀は水への溶解度が非常に低いため、水溶液中のほとんどすべての銀イオンが臭素イオンと反応したと考えられる。これらの結果は、カルボン酸銀の溶解度と、凝集防止のための立体障害と、Ag イオンとの反応性の観点から、ナノ粒子が水溶液中で安定して存在するためには、適切な量の TBA-3-MP が必要であることを示す。

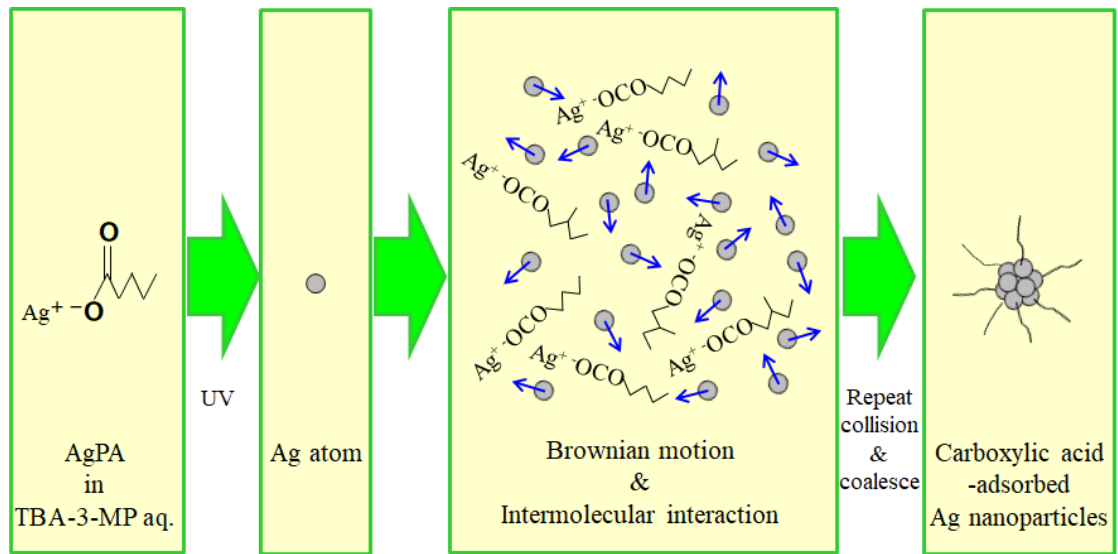
上記の結果に基づき、推定されるナノ粒子の形成メカニズムの一例を **Fig. 4-19** にまとめる。まず、銀イオンは TBAF および TBA-3-MP 水溶液に溶解した AgPA から生成される。TBAF の添加は、AgPA の溶解度を補助的に改善する。銀イオンの一部は、太陽の散乱光と蛍光灯による光還元により、適切な量の銀原子を生成する。光還元のための照射期間が 1 日から 2 か月が変わっても、粒度分布に有意差は無かった。暗室下での結果を考慮すると、太陽の散乱光と室内蛍光灯の照射が少なくとも 1 日間は必要である。

次に、銀原子がカルボン酸銀と繰り返し衝突・合体する過程で、表層にカルボン酸 (PA (ペンタン酸) 及び 3-MP (3-メチルペンタン酸)) が吸着した銀ナノ粒子が生成する。カルボン酸アニオンのアルキル鎖は、立体障害により銀ナノ粒子の凝集を防ぐ。TBA-3-MP は、3-MP アニオンによる凝集防止機能と AgPA の溶解促進機能の両方の役割を果たす。カルボン酸銀 (AgPA および Ag-3-MP) による立体障害がある故に、銀ナノ粒子は凝集することなく、10 nm 以下のナノ粒子として水溶液中に安定に存在できる。パラジウム、イリジウム、金のナノ粒子形成メカニズムは、銀ナノ粒子の場合と同じである。





**Fig. 4-18.** SE-STEM images of replica films when either pure water (a) or TBAB aqueous solution (b) was used instead of TBA-3-MP aqueous solution. In (a), nanoparticles (surrounded with red circles) and coarse particles of 100 nm or more coexisted. In (b), coarse AgBr particles were observed.



**Fig. 4-19.** Possible formation mechanism of silver nanoparticles. Silver nanoparticles consists of Ag atoms and Ag carboxylates.

## 4-5 過冷却抑制のメカニズムに関する考察

### 4-5-1 実験方法

#### 1) TBA-3-MP 水溶液の溶液構造の温度依存性

平衡温度 277.6 K の TBA-3-MP 水溶液に TBAF と AgPA を添加した水溶液について、温度 (281、279、277、275 K) と溶液構造の関係を、凍結切断レプリカ法を用いて SEM/STEM で観察した。比較のために、TBA-3-MPA 水溶液に何も添加しない系、TBAF のみを添加した系、AgPA のみを添加した系についても同様に観察した。

#### 2) TBA-3-MP 水溶液中における貴金属カルボン酸の貴金属の XAFS 測定

TBA-3-MP 水溶液中における貴金属カルボン酸の貴金属の状態について、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析により、液体状態と凍結状態の二つの条件で研究した。放射光施設は主に SPring-8 を利用したが、使用時間の制約があり、再現性を含めて一施設で全ての測定ができなかったため、SAGA-Light Source、愛知シンクロトロン光センター、高エネルギー加速器研究機構の3つの放射光施設も利用した。

XAFS には XANES と EXAFS の2測定があり、前者は対象元素の電子構造 (価数、化学種) や配位構造の情報、後者は対象元素の周囲環境 (原子間距離、配位数、元素の種類) が判る。また、測定対象元素の濃度が低いために、透過型の FT-EXAFS 測定では SN 比確保が困難な場合には、長期積分により SN 比を確保した。銀の FT-EXAFS 測定では長期積分でも SN 比を十分には確保できなかったため、攪拌しながら測定を行った。温度条件は、XANES スペクトルについては全て室温 (約 293 K) で測定し、銀だけは凍結状態 (約 273 K) でも測定した。FT-EXAFS スペクトルについては全て室温 (約 293 K) で測定した。比較のために、異なる粒子サイズ (2 nm, 15 nm) を持つ2種類の市販の銀ナノ粒子についても XAFS 測定を行った。さらに、市販の銀ナノ粒子を TBAF と共に TBA-3-MP 水溶液に添加した系についても測定を行った。

## 4-5-2 結果と考察

## 1) TBA-3-MP 水溶液の溶液構造の温度依存性

**Fig. 4-20** は、凍結切断レプリカ法により形成されたレプリカフィルムの SEM 画像を示す。TBA-3-MP 水溶液に何も添加しない系では、温度低下に伴ってクラスター（またはその凝集体）のサイズが約 10-20 nm から約 80-100 nm に増大した。TBA-3-MP 水溶液に TBAF のみを添加した系では、温度低下に伴って 100 nm オーダーの不定形の構造が観察された。TBA-3-MP 水溶液に AgPA を添加した系では、281-275 K の何れの温度帯でも直径 4-6 nm  $\phi$  のナノ粒子が無数に観察された (**Fig. 4-12, 13** 参照)。AgPA と TBAF を添加した系では、直径 4-6 nm  $\phi$  のナノ粒子と共に、281 K で 10-30 nm  $\phi$  の粒状体が観察され、温度低下に伴って粒状体の量が大幅に増加した。TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの平衡温度は 277.6 K であるため、平衡温度よりも高い 281 K, 279 K において粒状体の生成が確認された。結晶化は 274 K で観察された。粒状体は 2 章、3 章で観察したクラスターと類似のサイズであるが、この SEM 像からは明らかにできないため、別の手法で確認を行った。

**Fig. 4-21** は、TBA-3-MP 水溶液に AgPA と TBAF を添加した系を 281 K から急速凍結して調製したレプリカフィルムの STEM 画像を示す (**Fig. 4-20** の 4-a と同一条件)。直径約 10-30 nm の凸部の内部に黒い斑点として直径 4 nm 以下のナノ粒子が観察された。**Fig. 4-14** (a), (b) から、黒い斑点は金属銀であると判っている。

**Fig. 4-20** では、AgPA および TBAF を添加した系でのみ 281 K で 10-30 nm の粒状体が観察されていることから、両添加材は粒状体生成に寄与していると考えられる。**Fig. 4-22** は **Fig. 4-21** のレプリカ膜の EDX 元素分析の結果を示す。ポイント 6 の平滑な部位はレプリカ膜本体に対応する。ポイント 1 は **Fig. 4-14** で述べた通り、金属銀である。Cu は SEM 観察用のメッシュグリッド由来、Si と S は外乱由来、F は TBAF 由来である。ポイント 5 はレプリカ膜上で 30 nm サイズの凸部の中の銀ナノ粒子がない部位であり、レプリカ膜本体のポイント 6 と元素構成は同じである。従って、**Fig. 4-20** ならびに **4-21** において、レプリカ膜上で 10-30 nm サイズの凸部は、凍結切断レプリカ法の切断面に存在した粒状のクラスターに起因すると考えられ、金属銀の凝集体ではない。

これらの観察結果、分析結果を総合すると、**Fig. 4-21** は、TBAF と AgPA が共存する環境において、銀ナノ粒子からクラスターが形成される正にその瞬間を捉えていると考えられる。

また、**Fig. 4-20** (1-a) では AgPA 無添加の系でも白い粒子が観察されている。クラスターは、その背景よりも高い位置に存在するため、SEM 像を撮影する際の二次電子の捕集率が高くなり、周囲よりも相対的に輝度が高くなる。更に、**Fig. 4-21** より、約 10-30 nm サイズの一つのクラスターの内部に複数の銀ナノ粒子が存在する部位も観察される。また、**Fig. 4-13** の粒度分布より、銀ナノ粒子は 4 nm 未満に約 25% 存在することから、**Fig. 4-21** には明確に観察できない銀ナノ粒子も存在し得る。**Fig. 4-20** (4-a) において数 10 nm サイズで白く見える粒子は、クラスター内部に複数の銀ナノ粒子が存在している可能性も考えられる。

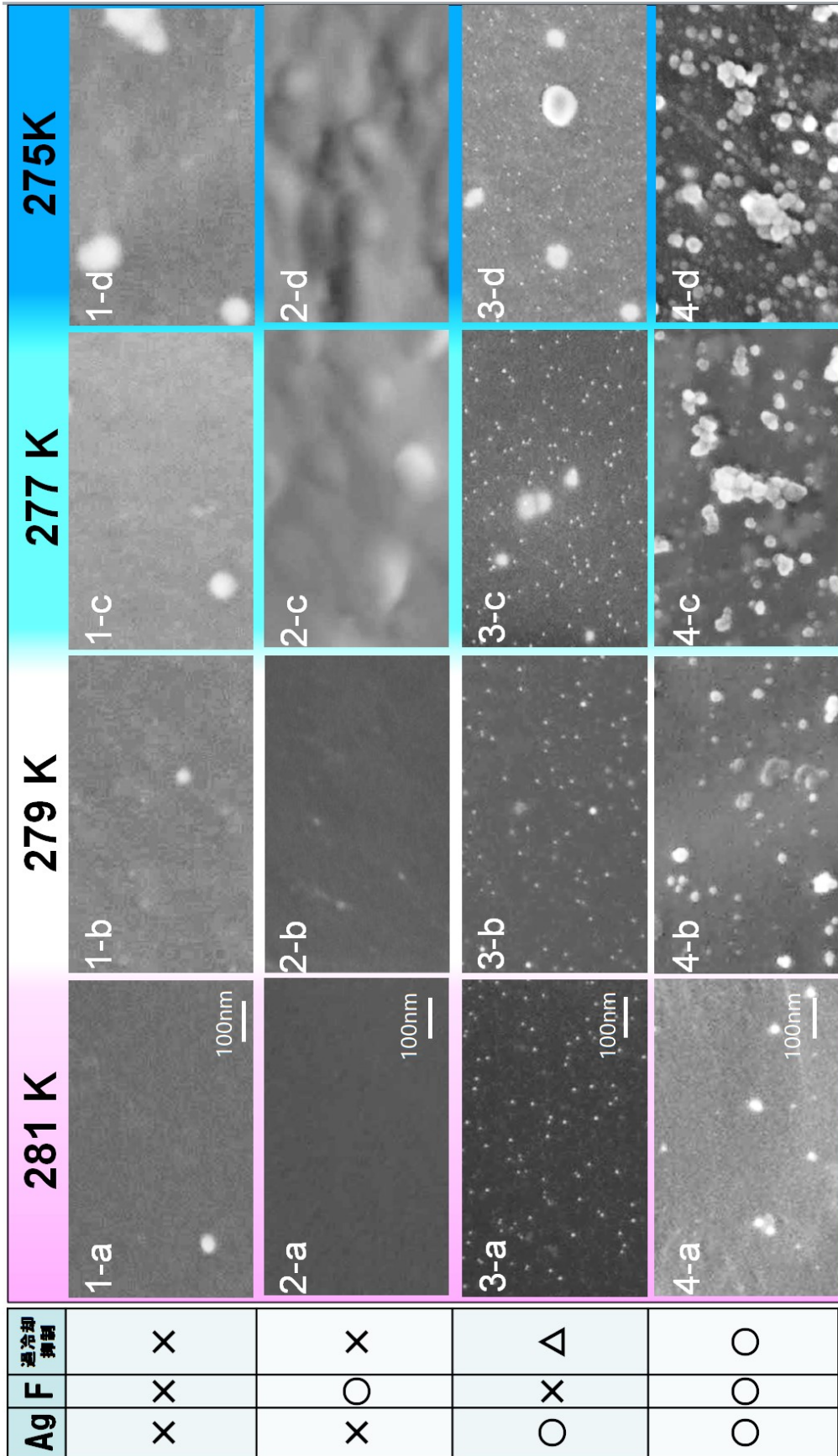
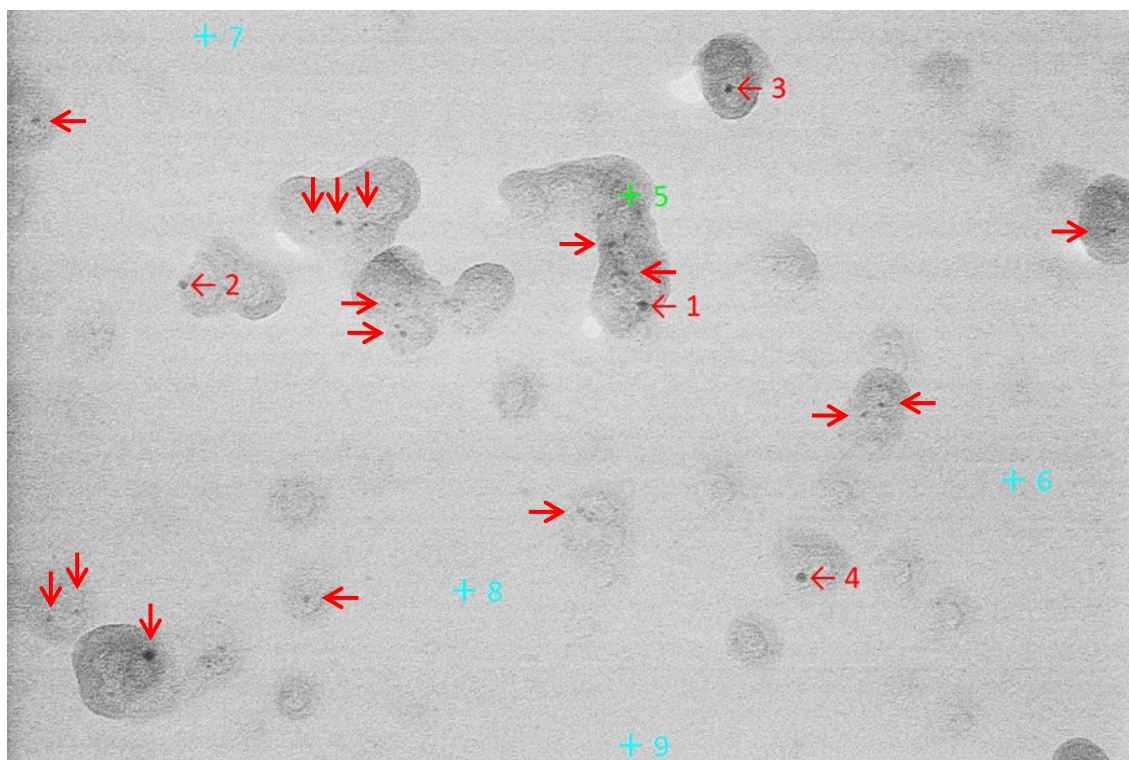
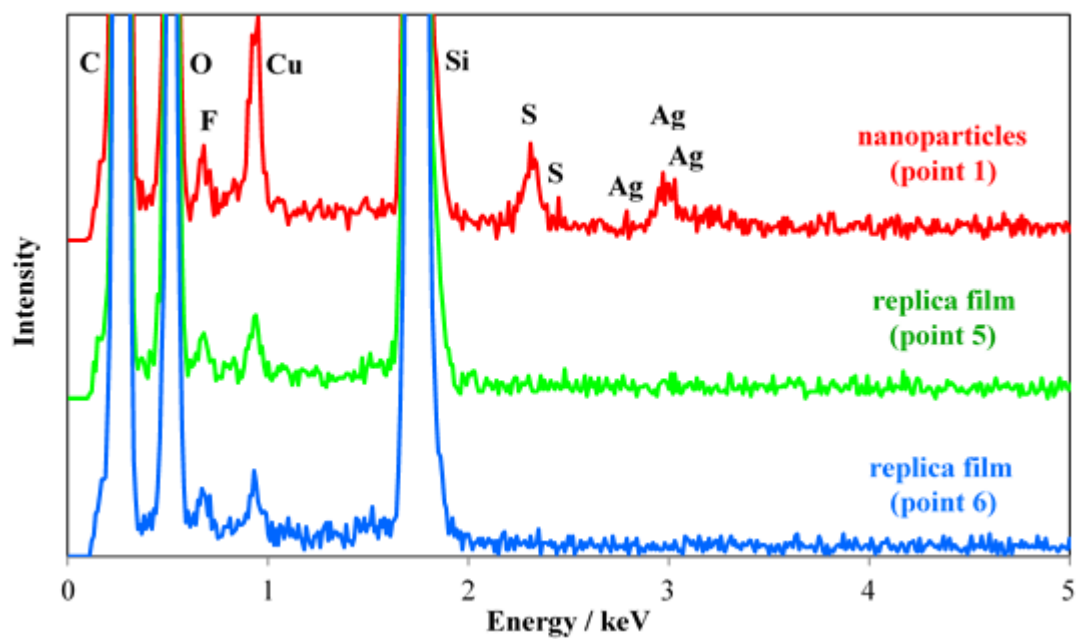


Fig. 4-20. Relationships between the temperature (281, 279, 277, 275 K) and the structures in the supercooled aqueous



**Fig. 4-21.** STEM image of a replica film prepared at 281 K of a sample containing TBA-3-MP aqueous solution, TBAF, and AgPA.



**Fig. 4-22.** EDX charts of Ag nanoparticles (red) and replica film (green, blue) shown in **Fig. 4-21**. Points 1, 5 and 6 in **Fig. 4-21** correspond to red, green, and blue, respectively.

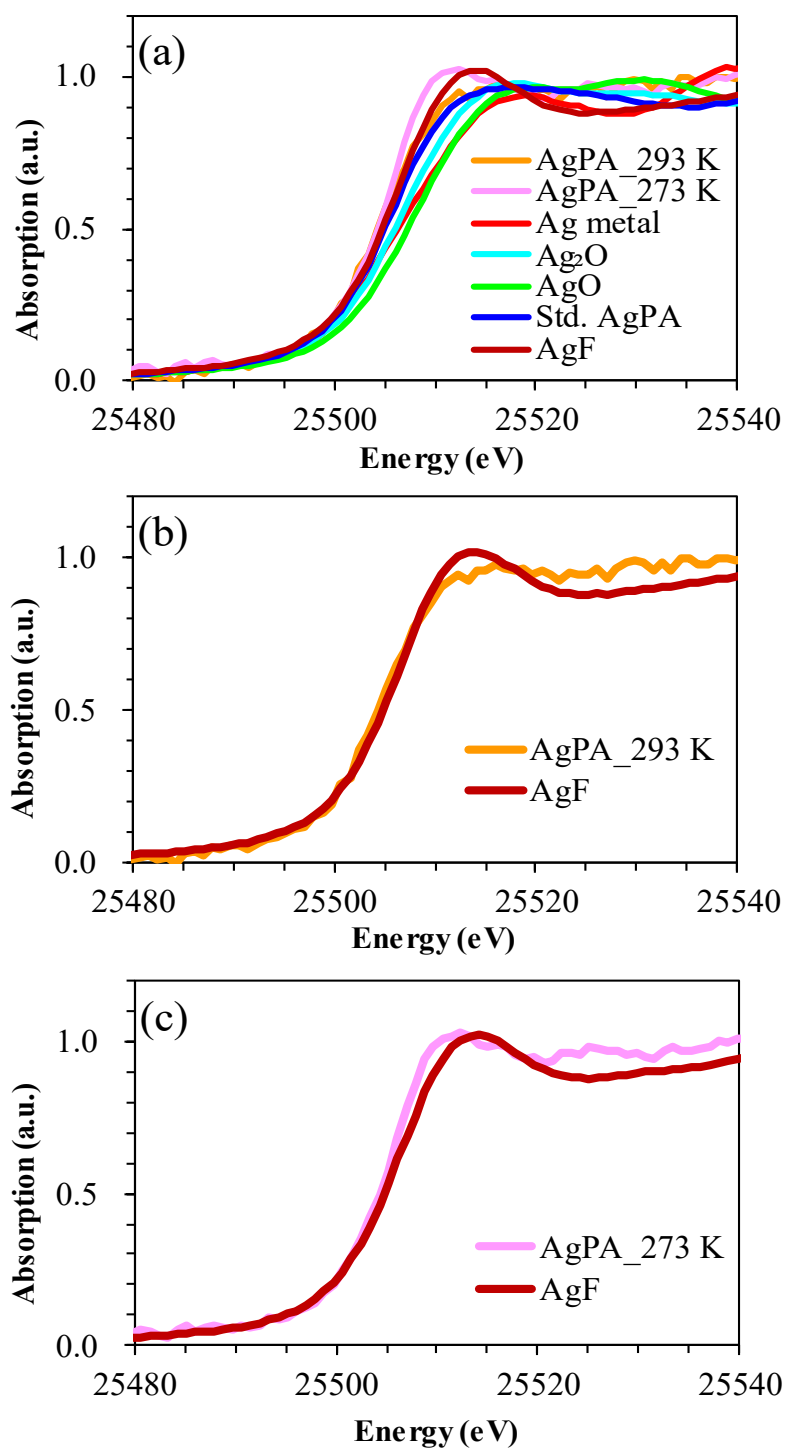
## 2) TBA-3-MP 水溶液中における貴金属カルボン酸の貴金属の XAFS 測定

**Fig. 4-23 (a)-(c)** は、AgPA と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））についての XANES スペクトルを示す。TBA-3-MP 水溶液に TBAF と AgPA を添加した水溶液中の銀は、室温（約 293 K）においては、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））のいずれとも異なる状態であることが判った。しかし、凍結状態（約 273 K）では、標準サンプルのフッ化銀に近い状態であることが判った。つまり、室温においては、銀には優先的に結合する物質は存在しないが、凍結状態では、銀とフッ素の結合頻度が増加している。

**Fig. 4-24 (a), (b)** は、AgPA と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））、異なる 2 種類の市販の銀ナノ粒子（2 nm, 15 nm）、市販の 2 nm の銀ナノ粒子と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、についての FT-EXAFS スペクトルを示す。市販の銀ナノ粒子の FT-EXAFS スペクトルの結果から、直径 15 nm の場合、第 1 近接原子のピークが 2.8 Å に現れ、銀金属と同じ環境にあることが判った。しかし、直径が 2 nm の場合、第 1 近接原子と第 2 近接原子のピークがそれぞれ 1.5 Å と 2.6 Å で観察され、スペクトルの特徴は銀金属とは異なった。一般的に、金属粒子が液相に存在する場合、直径が 10 nm 以下であれば、バルクよりも表面の影響が大きくなり、2.6-2.8 Å のピークが大幅に減少することがある。本結果もその例と考えられる。

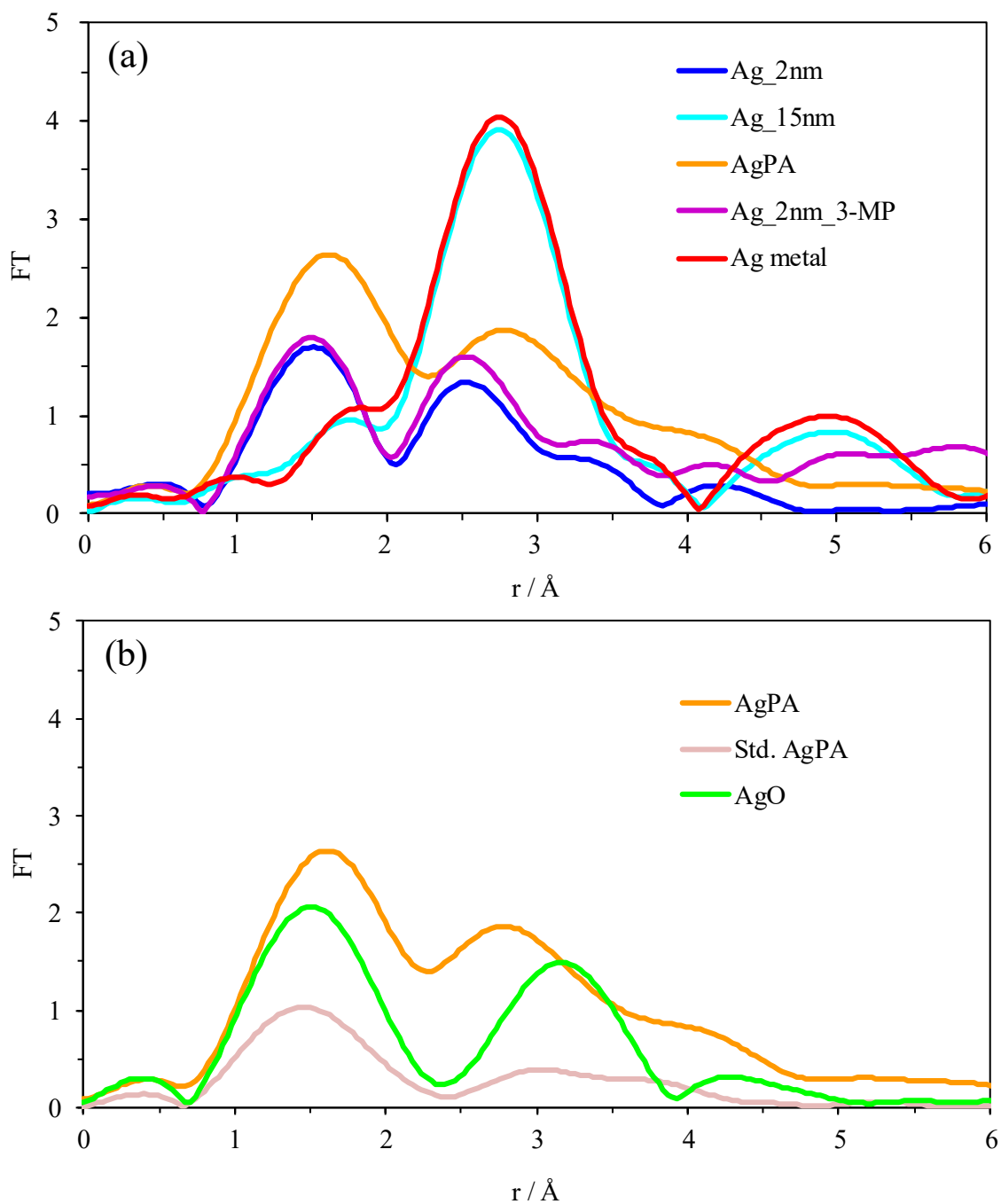
「『直径 2 nm の市販の銀ナノ粒子と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加した水溶液』中の銀」および「直径 2 nm の市販の銀ナノ粒子」ではほぼ同様のスペクトルであった。「『AgPA と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加した水溶液』中の銀」は、第 1 近接原子のピークが 1.6 Å にあり、市販の直径 2 nm の銀ナノ粒子とほぼ同じであり、スペクトルの特徴は銀金属とは異なった。**Fig. 4-23 (a)** で「『AgPA と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加した水溶液』中の銀」が室温においては標準サンプルの何れとも状態が異なる結果も踏まえると、銀イオンは水分子やさまざまな陰イオンと結合と切断を繰り返しており、特定イオンと優先的に結合はしていないと考えられる。

**Fig. 4-14 (a), (b)** からはナノ粒子が銀金属であると判ったが、**Fig. 4-24. (a)** の FT-EXAFS 測定の結果は、銀金属とはスペクトルの特徴が異なった。これは、サイズが 10 nm 以下のナノ粒子であるためにバルクよりも表面の影響が強調された結果と考えられる。即ち、銀ナノ粒子の表面は水分子やさまざまな陰イオンと結合と切断を繰り返しているため、銀金属や標準サンプルとはスペクトルの特徴が一致しなかったと考えられる。



**Fig. 4-23.** (a)-(c) XANES spectra of various samples. (a) AgPA in TBA-3-MP+TBAF aq. (measured at 293 K (orange; AgPA\_293 K) and 273 K (pink; AgPA\_273 K)) and standard samples including Ag (Ag metal, Ag<sub>2</sub>O, AgO, Std. AgPA, AgF). (b) Comparison of AgPA in TBA-3-MP+TBAF aq. (measured at 293 K (orange; AgPA\_293 K)) with AgF. (c) Comparison of AgPA in TBA-3-MP+TBAF aq. (measured at 273 K (pink; AgPA\_273 K)) with AgF.





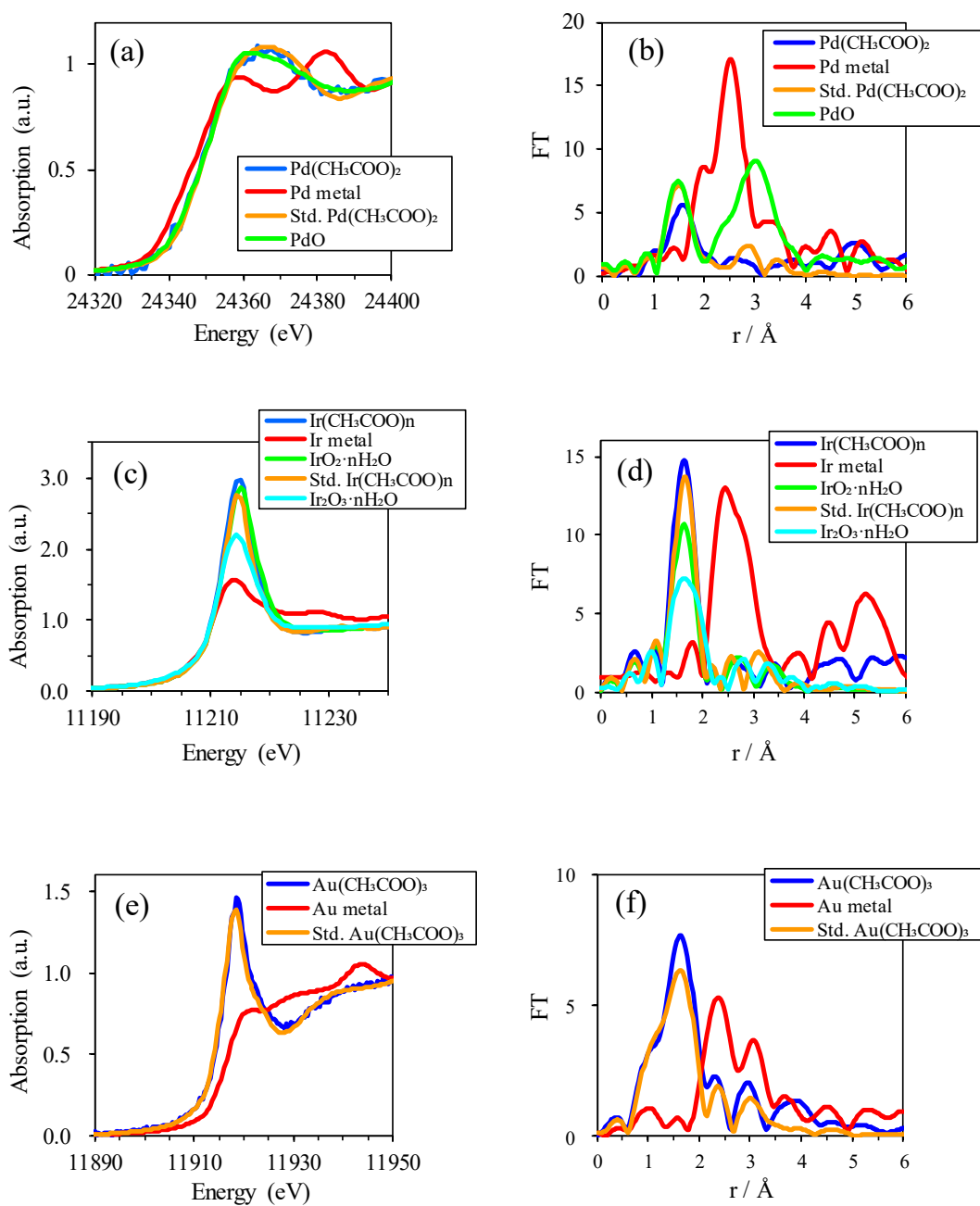
**Fig. 4-24.** (a)-(b) FT-EXAFS spectra of various samples. (a) AgPA in TBA-3-MP+TBAF aq. (AgPA), commercially available silver nanoparticles (2, 15 nm) (Ag\_2 nm, Ag\_15 nm), and commercially available silver nanoparticles (2 nm) in TBA-3-MP+TBAF aq. (Ag\_2 nm\_3-MP) and standard sample including Ag (Ag metal). (b) AgPA in TBA-3-MP+TBAF aq. (AgPA) and standard samples including Ag (Std. AgPA, AgO).

**Fig. 4-25 (a)-(f)** は、貴金属カルボン酸と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））、の XANES および FT-EXAFS スペクトルを示す。

**Fig. 4-25 (a),(b)**は、酢酸パラジウムと TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））、の XANES および FT-EXAFS スペクトルを示す。XANES スペクトルの結果から、24340-24350 eV の領域の特徴は酢酸パラジウムおよび酸化パラジウムに近いこと、パラジウムの化学状態は主に  $\text{Pd}^{2+}$  で構成されていると考えられる。24350-24400 eV の領域の特徴は酢酸パラジウムに近いこと、パラジウムは酸素などが配位した状態であると考えられる（酢酸塩配位錯体など）。パラジウムの FT-EXAFS スペクトルの結果から、標準サンプルの酢酸パラジウムおよび酸化パラジウムと同じく 1.5 Å 付近に第 1 近接ピークが確認された。従って、パラジウムの化学状態は、酸素などが配位した状態（酢酸配位錯体など）であると考えられる。さらに、2.6-2.8 Å にピークが有意に観察されなかったため、パラジウム金属成分は検出下限界であると判った。

**Fig. 4-25 (c),(d)** は、酢酸イリジウムと TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））、の XANES および FT-EXAFS スペクトルを示す。XANES スペクトルの結果から、11215 eV のピーク強度は酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) または酢酸イリジウム ( $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ ) の強度に匹敵するため、イリジウムは主成分として 4 価であると考えられる。イリジウムの FT-EXAFS スペクトルの結果から、 $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ 、 $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の場合と同様に、1.6 Å 付近に第 1 近接ピークが確認されたため、Ir-O が主成分と考えられる。一方、2.6-2.8 Å にピークは観測されなかったため、イリジウム金属成分は検出下限界以下であると考えられる。

**Fig. 4-25 (e),(f)** は、酢酸金と TBAF を TBA-3-MP 水溶液に添加したサンプル、標準サンプル（含有組成から生成し得る化合物（試薬））、の XANES および FT-EXAFS スペクトルを示す。XANES スペクトルの結果から、金周辺の環境は酢酸金 ( $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) に近く、例えば、酸素などが配位している状態（アセテート配位錯体など）であると考えられる。FT-EXAFS スペクトルの結果から、標準サンプルの酢酸金 ( $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) と同じく 1.6 Å 付近に第 1 近接ピークが確認された。従って、金の化学状態は、主成分が Au-O であり、酸素などが配位している状態（アセテート配位錯体など）であると考えられる。さらに、2.6-2.8 Å にピークが有意に観察されなかったため、金の金属成分は検出下限界以下であると考えられる。



**Fig. 4-25.** (a)-(f) XANES (left) and FT-EXAFS (right) spectra of a precious metal carboxylate in TBA-3-MP+TBAF aq. (metal carboxylate) and standard samples (metal, Std. metal carboxylate, metal oxide). (a-b: Pd, c-d: Ir, e-f: Au)

### 3) 過冷却抑制のメカニズムに関する考察

Fig. 4-11 より、過冷却抑制効果の高い金属は銀であった。また、TBAF と AgPA を添加剤として共存させた場合、過冷却抑制効果が高かった。Fig. 4-20 から、TBAF と AgPA が共存すると、平衡温度より約 3 K 高い 281 K で粒状体の形成が観察され、温度が低下するとクラスターの数密度が増加した。Fig. 4-21 から、銀ナノ粒子からクラスターが生成する瞬間が観察された。Fig. 4-23 (c) から、室温の水溶液と比較して凍結状態では Ag-F 結合の頻度が増加した。

これらの結果から、過冷却抑制のメカニズムは次のように考えられる。まず、電気陰性度の高いフッ化物イオンは、ブラウン運動中に静電引力によって銀ナノ粒子に引き付けられる。その結果、分散していた低濃度のフッ化物イオンは、銀ナノ粒子の周囲で相対的に高濃度になる。フッ化物イオンが高濃度になると、周囲の H<sub>2</sub>O および TBA カチオンとの間で TBAF セミクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなる。即ち、フッ化物イオンの局所的な濃縮により TBAF セミクラスレートハイドレートの生成確率が高まる。TBAF セミクラスレートハイドレートの平衡温度は 300 K であり、平衡温度が 277.6 K の TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートと比較して過冷却度が大きいいため、結晶化の確率が高まる。結晶化した TBAF セミクラスレートハイドレートは TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートと結晶構造が類似しているため、種晶として機能し、TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの結晶化が促進される。

したがって、Fig. 4-21 の STEM 画像は、銀ナノ粒子がフッ化物イオンを引き付けて TBAF セミクラスレートハイドレート、もしくはそのクラスターを形成する瞬間を捉えていると考えられる。

### 4) 銀による過冷却抑制効果に関する考察

Fig. 4-24、4-25 の XAFS 測定の結果から、銀と他の貴金属（パラジウム、イリジウム、金）の違いは、水溶液中に特定の対イオンがあるか否かである。パラジウム、イリジウム、金はそれぞれ二価、四価、三価であるため、それぞれ 2 つ、4 つ、3 つの酢酸イオンと対になっていると考えられる。1 つのカルボキシ基は、2 つの共鳴酸素によって貴金属イオンと結合するため、複数の酢酸イオンが結合すると、貴金属イオンの周囲の電子密度が上がり、窮屈になる。しかしながら、銀イオンは 1 価であり、1 つの酢酸イオンと対になっても結合する共鳴酸素は 2 個だけであり、銀イオンの周囲の電子密度には余裕があるため、フッ化物イオンや水分子などの第 3 の物質が接近し易い。その結果、酢酸イオン以外の様々な物質との間で結合と切断を繰り返しているため、XAFS 測定では特定の対イオンが検出されなかったと考えられる。

一般に、ナノ粒子の表面は活性が高いが、ポリマーなどの保護基で表面修飾されている場合は異なる。銀ナノ粒子は、金、パラジウム、イリジウムと比較して活性表面の露出率が高いため、反応サイトとして高い触媒活性を持っていると考えられる。即ち、銀が過冷却の抑制に最も効果的である理由は、銀が一価であるため、活性表面の露出率が高く、酢

酸イオンと対になった場合でもフッ化物イオンを誘引できるためと考えられる。

#### 4-6 TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートの過冷却抑制

##### 4-6-1 実験方法

本章 4-3-1 において TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートに対して行った実験方法を、そのまま TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートに適用した。TBA-2-EB 水溶液の調製は本章 4-2-1 の 1) の通りに行った。TBA-2-EB 濃度は本章 4-2-2 の 1) で求めた量論組成 ( $w_1=0.365$ ) に調製し、平衡温度は  $283.22 \pm 0.05$  K であった。

**Table 4-6** に示す各種の金属カルボン酸とフッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) 水溶液を、TBA-2-EB 水溶液 (質量分率、 $w=0.365$ ) に 金属 : F : TBA-2-EB = 1 : 10 : 2000 のモル比で加えた。次に、それを超音波照射によって分散および攪拌し、太陽光の散乱光が入る蛍光灯 (パナソニック、FHF32EX-N-H) 下の室内に 1 日間静置した。

TBAF、各種金属カルボン酸の組合せは **Table 4-7** と同じである。金属 : F : TBA-3-MP = 1 : 10 : 2000 のモル比で TBA-2-EB の重量が 0.365 g となる様に調製し、9 cc のスクリュ管瓶に封入した。スクリュ管瓶の底に熱電対を固定した。恒温槽 (Espec, SU-241) に入れて 本章 4-3-1 の 2) と同様に **Fig. 4-10** に示す温度プロファイルで運転し、サンプル温度は熱電対を通してモニターした。温度サイクルは 12 回繰り返し、過冷却度の平均値と最大値、最小値を求めた。

##### 4-6-2 結果と考察

過冷却抑制の結果を **Fig. 4-26** に示す。金属カルボン酸も TBAF も添加しないサンプル No.1、TBAF のみを添加した No.2 の過冷却度は約 15 K であった。TBAF に加えて遷移金属カルボン酸を添加した No.3-9 の場合、過冷却度は約 12-15 K であり、顕著な過冷却抑制効果は観察されなかった。TBAF に加えて Pd、Ir、Au のカルボン酸を加えた No.14-16 は約 14-15 K であり、顕著な過冷却抑制効果は観察されなかった。TBAF を加えずに Ag のカルボン酸のみ添加した No.10 と 11 の場合、過冷却度は約 9 K であり、過冷却抑制効果が観察された。TBAF に加えて Ag のカルボン酸を添加した No.12 と 13 の場合、過冷却度は 8 K 弱であり、明らかな過冷却抑制効果が観察された。AgAc と AgPA の間で過冷却度に顕著な差異は観察されなかった。

全体的な傾向は **Fig. 4-11** と極めて近いが、過冷却度の絶対値は **Fig. 4-26** の方が大きかった。これは、セミクラスレートハイドレートの平衡温度が原因と考えられる。即ち、平衡温度が TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートは約 277.6 K、TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートは約 283.2 K であり、TBAF セミクラスレートハイドレートの 300 K との温度差が相対的に小さくなったため、種晶として機能する TBAF セミクラスレートハイドレートの生成確率が低下した結果と考えられる。

TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートに対して有効性が確認された過冷却抑制技術は、TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートにも有効と判った。カルボン酸銀と TBAF

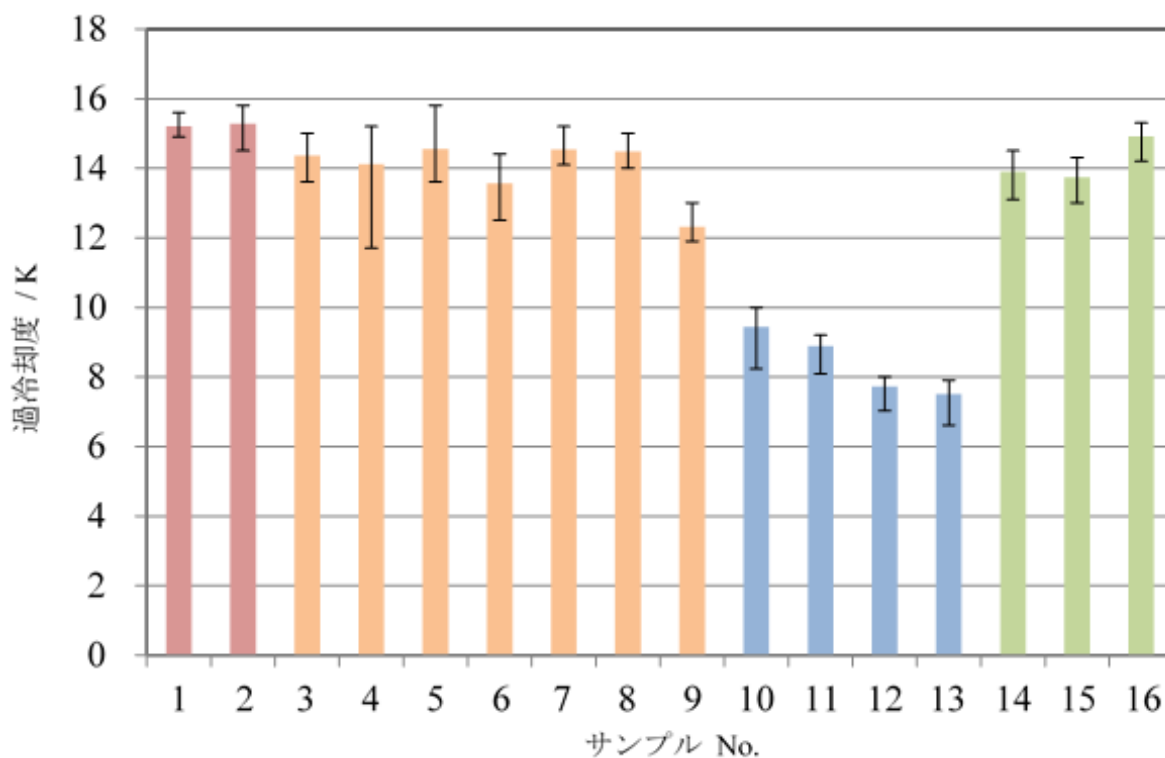
の両方を添加した系が最も有効で、カルボン酸銀だけを添加した系がその次、という序列も同じであることから、過冷却抑制のメカニズムは同じであると考えられる。

TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートの場合には、TBAF セミクラスレートハイドレートと結晶構造が近いために種晶として機能することが重要であった。**Table 4-3** および **Table 4-4** から、TBA-2-EB と TBA-3-MP の結晶構造は、いずれも正方晶で格子定数はほぼ同じであった。カルボン酸銀と TBAF を用いた本研究の過冷却抑制剤は、結晶構造が類似の正方晶カルボン酸四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレートに広く適用できると考えられる。

**Table 4-7**

Combinations of metal carboxylic acids and TBAF.

|              | 1 | 2 | 3     | 4      | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10   | 11   | 12   | 13   | 14 | 15 | 16 |
|--------------|---|---|-------|--------|----|----|----|----|----|------|------|------|------|----|----|----|
| <b>Metal</b> | × | × | Cu(I) | Cu(II) | Ni | Mn | Co | Zn | Fe | AgAc | AgPA | AgAc | AgPA | Pd | Ir | Au |
| <b>TBAF</b>  | × | ○ | ○     | ○      | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ×    | ×    | ○    | ○    | ○  | ○  | ○  |



**Fig. 4-26.** Relationships between supercooling inhibitors and supercooling degree.

## 4-7 結言

本研究では、対象とする蓄熱材に、TBA-3-MP ならびに TBA-2-EB の2種類のセミクラスレートハイドレート系蓄熱材を選んだ。TBA-3-MP ならびに TBA-2-EB 水溶液に金属カルボン酸と TBAF を添加して過冷却抑制効果を検証した。

遷移金属、貴金属のカルボン酸を比較検討した結果、カルボン酸銀が過冷却抑制に優れていることを明らかにした。TBA-3-MP 水溶液中におけるカルボン酸銀の状態を分析した結果、4-6 nm を中心とする銀ナノ粒子として存在しており、TBAF が共存する場合には、TBA-3-MP 水溶液の平衡温度 (277.6 K) よりも高い 281 K において銀ナノ粒子からクラスターが生成していることを見出した。281 K から 275 K まで冷却するに連れてクラスターの数密度は増大し、274 K で結晶化した。これらの結果は、カルボン酸銀と TBAF が過冷却抑制剤として作用していることを示している。

過冷却抑制に対して銀が有効である理由を調べるために、ナノ粒子を形成するパラジウム、イリジウム、金などの他の貴金属も含めて XAFS 測定を行った。パラジウム、イリジウム、金はカルボン酸の共鳴酸素と結合して安定化しているが、銀だけはカルボン酸の他にフッ素アニオンや水分子などとも結合と切断を繰り返しており、酸素との結合が優先的ではなかった。すなわち、多価金属であるパラジウム、イリジウム、金はカルボン酸の共鳴酸素と結合して安定化しており、立体的にも他のアニオンとの反応の余地が少ないが、単価金属である銀は活性表面露出率が高いため、反応活性が高いと考えられる。

また、温度依存性を検討した結果、冷凍状態では Ag とフッ素との結合が増えていることを見出した。これらの結果を総合すると、銀ナノ粒子は、まず、水溶液中に分散する希薄なフッ素アニオンを誘引する。TBAF ハイドレートは平衡温度が 300 K と高く、見掛けの過冷却度が大きいため、局所的にフッ素アニオンの濃度が高まると、周囲に豊富に存在する水分子と TBA カチオンとの間で TBAF セミクラスレートハイドレートの生成確率が高まる。TBAF セミクラスレートハイドレート、もしくはそのクラスターが生成すると、それを種晶として、結晶構造が類似の TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートのクラスター生成が促進され、過冷却が抑制される。

TBA-3-MP と TBA-2-EB のセミクラスレートハイドレートの結晶構造を比較検討したところ、両者とも正方晶であり、格子定数が近いと判った。更に、TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートに有効であった過冷却抑制技術が TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートにも有効である判った。

カルボン酸四級アンモニウム塩のセミクラスレートハイドレートは、カルボン酸の分子構造を変えることにより、およそ 274-291 K の範囲で平衡温度を調整できることが知られている [8]。カルボン酸銀と TBAF を用いた本過冷却抑制技術は、それらに広く応用できる可能性がある。

## References

- [1] S. Ringo, V. Mugoyela, E. Kaale, J. Sempombe, Cold Chain Medicines Storage Temperature Conformity by the World Health Organisation in Tanzania, *Pharmacol. & pharm.* 8 (2017) 325-338.
- [2] I. Sarbu, C. Sebarchievici, A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage, *Sustainability* 10 (2018) 191.
- [3] Y.A. Dyadin, K.A. Udachin, Clathrate polyhydrates of peralkylonium salts and their analogs, *J. Struct. Chem.* 28 (1987) 394–432.
- [4] Y.A. Dyadin, L.A. Gaponenko, L.S. Aladko, S.V. Bogatyryova, Clathrate hydrates of tetrabutylammonium carboxylates and dicarboxylates, *J. Incl. Phenom.* 2 (1984) 259–266.
- [5] R. McMullan, G.A. Jeffrey, Hydrates of the tetra-*n*-butyl and tetra-*i*-amyl quaternary ammonium salts, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1231–1234.
- [6] S. Muromachi, T. Abe, Y. Yamamoto, S. Takeya, Hydration structures of lactic acid: characterization of the ionic clathrate hydrate formed with a biological organic acid anion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21467–21472.
- [7] S. Muromachi, S. Takeya, Design of thermophysical properties of semiclathrate hydrates formed by tetra-*n*-butylammonium hydroxybutyrate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 3059–3064.
- [8] H. Nakayama, S. Torigata, Hydrates of organic compounds. VIII. The effect of carboxylate anions on the formation of clathrate hydrates of tetrabutylammonium carboxylates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 171–174.
- [10] J. Shimada, M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, A. Tani, Y. Tsuchida, M. Matsumiya, Phase equilibrium relations of semiclathrate hydrates based on tetra-*n*-butylphosphonium formate, acetate, and lactate, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 3615–3620.
- [11] J. Shimada, M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, Phase equilibrium relations of tetra-*n*-butylphosphonium propionate and butyrate semiclathrate hydrates, *Fluid Phase Equilib.* 485 (2019) 61–66.
- [12] Y. Yamauchi, Y. Arai, T. Yamasaki, F. Endo, A. Hotta, R. Ohmura, Phase equilibrium temperature and dissociation heat of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylammonium butyrate, *Fluid Phase Equilib.* 441 (2017) 54–58.
- [13] S. Fukushima, S. Takao, H. Ogoshi, H. Ida, S. Matsumoto, T. Akiyama, T. Otsuka, Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate, *NKK Technical Report* 166 (1999) 65–70.
- [14] H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals, *Fluid Phase Equilib.* 234 (2005) 131–135.
- [15] S. Muromachi, R. Kamo, T. Abe, T. Hiaki, S. Takeya, Thermodynamic stabilization of



- semiclathrate hydrates by hydrophilic group, RSC Adv. 7 (2017) 13590–13594.
- [16] A.P. Mehta, E.D. Sloan, Structure h hydrate phase equilibria of paraffins, naphthenes, and olefins with methane, J. Chem. Eng. Data 39 (1994) 887–890.
- [17] T. Sugahara, T. Hara, S. Hashimoto, K. Ohgaki, Icosahedron cage occupancy of structure-H hydrate helped by *xe*-1,1-, *cis*-1,2-, *trans*-1,2-, and *cis*-1,4- dimethylcyclohexanes, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 1783–1786.
- [18] T. Makino, T. Sugahara, K. Ohgaki, Effect of large guest species on thermodynamic properties of Structure-H hydrates. In: Kuhs, W.F. (Ed.), Physics and Chemistry of Ice. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (2007) 363–370.
- [19] T.V. Rodionova, V.Y. Komarov, J. Lipkowski, N.V. Kuratieva, The structure of the ionic clathrate hydrate of tetrabutylammonium valerate  $(C_4H_9)_4NC_4H_9CO_2 \cdot 39.8H_2O$ , New J. Chem. 34 (2010) 432–438.
- [20] S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki, Thermodynamic stability of hydrogen + tetra-*n*-butyl ammonium bromide mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions, Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 1092–1097.
- [21] H. Noma, K. Machida, Polarized Raman intensities of sodium formate crystal and its non-cylindrical electrooptical parameters, J. Mol. Struct. 224 (1990) 163–174.
- [22] K. Ohgaki, Y. Makihara, M. Morishita, M. Ueda, N. Hirokawa, Solute clusters in aqueous citric acid solutions, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 3283–3287.
- [23] K. Ohgaki, N. Hirokawa, M. Ueda, Heterogeneity in aqueous solutions: electron microscopy of citric acid solutions, Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 1819–1823.
- [24] M. Ueda, N. Hirokawa, Y. Harano, M. Moritoki, K. Ohgaki, Change in microstructure of an aqueous citric acid solution under crystallization, J. Cryst. Growth 156 (1995) 261–266.
- [25] M. Murakami, A. Tanaka, K. Ohgaki, Preparation of replica film using mixed hydrocarbon plasma, Appl. Plasma Sci. 5 (1997) 90–93.
- [26] A. Fujimoto, T. Sugahara, Scanning electron microscopic studies on the methane hydrate decomposition using the freeze-fracture replica method, Bull. Glaciolo. Res. 35 (2017) 39–45.

## 第 5 章 総括

本論文の目的は、水溶液に存在する「溶液構造」を考慮して蓄熱材の過冷却を制御することである。第 2 章では、過冷却度と溶液構造、クラスター（溶液中では生成と消失をくりかえしている数 10 nm の分子集合体）の関係を明らかにするため、代表的な蓄熱材の溶液構造を観察した結果を述べた。第 3 章では、結晶化に至る溶液構造の変遷、結晶分解後に水溶液に残る残留溶液構造の効果を明らかにするため、冷房用蓄冷材であるテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) の溶液構造とメモリー効果の関係について研究した結果を述べた。第 4 章では、数 10 nm サイズの種晶形成を契機とした過冷却の抑制を目指して、過冷却抑制剤と溶液構造の関係、過冷却抑制剤の働きについて研究した結果を述べた。本研究で得られた結論は以下の通りである。

第 2 章では、代表的な蓄熱材である温熱用の酢酸ナトリウム三水和物、冷熱用の TBAB セミクラスレートハイドレートについて、凍結割断レプリカ法を用いて水溶液の溶液構造を観察した。酢酸ナトリウム三水和物の単結晶は、直径 10-20 nm のクラスターから成る直径 100-200 nm の凝集体から構成されており、263 K における過冷却水溶液の溶液構造と非常によく似ている。分子がクラスターになり、クラスターの凝集体が高次の凝集体になる「クラスター凝集プロセス」を通じて結晶化しており、酢酸ナトリウム三水和物の過冷却が大きい（約 75 K 以上）理由は、過冷却水溶液中におけるクラスターの凝集が緩慢なためと考えられることを示した。TBAB セミクラスレートハイドレート結晶は、酢酸ナトリウム三水和物と同様に、直径 10-20 nm のクラスターで構成されており、TBAB セミクラスレートハイドレートの形成と分解は、部分的にクラスター凝集体を経ながら、それぞれクラスター単位の凝集挙動と離散挙動に密接に関連していることを明らかにした。

第 3 章では、凍結割断レプリカ法と示差走査熱量測定を組み合わせることにより、TBAB セミクラスレートハイドレートの「完全分解後の残留溶液構造」と「メモリー効果」の関係を明らかにし、熱分析法と X 線散乱法によるメモリー効果の検証も行った。メモリー効果がない場合、クラスターの生成と高密度化は 267 K 前後で完了し、ある場合には 279-280 K になることから、クラスターの生成と高密度化は、TBAB セミクラスレートハイドレート形成の律速段階であることを明らかにした。凍結割断レプリカ法を用いた溶液構造の観察結果から、メモリー効果は TBAB セミクラスレートハイドレートの分解後の残留溶液構造に起因することを示し、熱分析法による熱容量測定で検証して明確にした。メモリー効果がある場合の過冷却水溶液中の溶液構造の変化を小角 X 線散乱法により検証した結果、電子密度揺らぎの大きさが凍結割断レプリカ法で観察されたクラスターの大きさと同程度であることを示した。

第 4 章では、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム-3-メチルペンタノエート (TBA-3-MP) セミクラスレートハイドレートに、過冷却抑制剤として金属カルボン酸とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムフロリド (TBAF) を添加して過冷却抑制効果を検証した。過冷却抑制は、遷移金

## 第 5 章

属、貴金属の中で銀のカルボン酸塩が優れていることを明らかにし、TBA-3-MP 水溶液中では 4-6 nm を中心とする銀ナノ粒子として存在していることを分析的に捉えた。また、TBAF が共存する場合には、TBA-3-MP 水溶液の平衡温度 (277.6 K) よりも高い 281 K において銀ナノ粒子から、数 10 nm 程度の TBAF セミクラスレートハイドレート結晶 (または、そのクラスター) が生成していることを見出した。

同様の手法で、4-6 nm のナノ粒子を形成するパラジウム、イリジウム、金などの他の貴金属に対して、銀が優れている理由を XAFS 測定で調べた結果、パラジウム、イリジウム、金はカルボン酸の共鳴酸素と結合して安定化しているが、銀だけはカルボン酸の他にフッ素アニオンや水分子などとも結合と切断を繰り返しており、酸素との結合頻度が優先的ではないことを明らかにした。多価金属であるパラジウム、イリジウム、金は複数のカルボン酸の共鳴酸素と結合して安定化しているのに対して、単価金属である銀は活性表面露出率が高いため、銀ナノ粒子が総合的に高い表面活性を維持していると考えられる。

これらの結果を総合すると本研究の過冷却抑制のメカニズムとして考えられる一例は次の通りである。まず、銀ナノ粒子が水溶液中に分散する希薄なフッ素アニオンを誘引する。TBAF セミクラスレートハイドレートは平衡温度が 300 K と高く、見掛けの過冷却度が大きいいため、局所的にフッ素アニオンの濃度が高まると、周囲に豊富に存在する水分子と TBA カチオンとの間で TBAF セミクラスレートハイドレートの生成確率が高まる。TBAF セミクラスレートハイドレート結晶 (またはそのクラスター) が生成すると、それを種晶として、結晶構造が類似の TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートのクラスター生成が促進され、過冷却が抑制される。

また、TBA-3-MP とテトラ-*n*-ブチルアンモニウム-2-エチルブチレート (TBA-2-EB) のセミクラスレートハイドレートの結晶構造を比較検討したところ、両者とも正方晶であり、格子定数が近いことを明らかにした。更に、TBA-3-MP セミクラスレートハイドレートに有効であった過冷却抑制技術を TBA-2-EB セミクラスレートハイドレートに適用した所、同じく有効であることを示した。

一般的に、過冷却抑制に対して種晶が機能するためには、対象の蓄熱材との結晶構造類似性が重要と言われている。平衡温度が高い TBAF セミクラスレートハイドレート結晶 (またはそのクラスター) を種晶とする本研究の過冷却抑制技術も構造が類似のカルボン酸四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレート蓄熱材に有効であることを明らかにした。

以上に示したように、本研究では、蓄熱材水溶液中の溶液構造を凍結切断レプリカ法により観察し、過冷却の抑制にはクラスターの生成促進が重要であることを明らかにした。それに基づき、クラスターの生成を促進する過冷却抑制剤を用いた過冷却の抑制方法を初めて確立した。更に、過冷却抑制剤に含まれる銀の働きを分析的に明らかにし、他の金属との違いを見出した。カルボン酸四級アンモニウム塩のセミクラスレートハイドレートは、カルボン酸の分子構造を変えることにより、およそ 274-291 K の範囲で平衡温度を調整で

## 第5章

きることが知られている。本研究で得られた成果は、それらの過冷却抑制に広く応用できる可能性がある。また、本研究成果は、晶析分野の過冷却抑制剤の設計に対して新しい指針を提供するものである。従来は、対象とする蓄熱材と結晶構造が類似の物質を種晶として添加することが一般的であったが、クラスレートハイドレート蓄熱材は、その結晶構造の特殊性が一因となり、類似構造をもつ種晶を添加することが容易ではなかった。

平衡温度が高いセミクラスレートハイドレート結晶を形成するゲスト分子を過冷却抑制剤として添加し、水溶液中に低濃度で分散しているゲスト分子を銀ナノ粒子の分子間相互作用を利用して局所的に集約する。その結果、平衡温度が高く見掛けの過冷却度が大きいセミクラスレートハイドレート（またはそのクラスター）を優先的に結晶化させ、種晶として機能させる設計思想は、晶析技術の適用対象を拡大し、蓄熱技術の普及につながるものと考えられる。

本研究成果である過冷却の抑制は、蓄冷に要するエネルギーと時間を削減するため、蓄冷運転の高効率化に資する。適用先としては、住環境、輸送機器、産業分野に展開可能である。例えば、住環境では、夏暑い日本の一般家庭では冷房用の電気代が負担である。これに対して、安価な深夜電力を利用して蓄冷材に蓄冷しておき、その冷熱を日中に利用することで冷房や生鮮品保冷の電気代を節約することが可能である。ピークシフトと呼ばれ、夏季の突出した冷房用電力需要に対し、需給バランスを懸念する発電事業者にとっても電力平準化のメリットがある。輸送機器では、自動車の走行中にコンプレッサーで蓄冷材に蓄冷（結晶化）しておき、信号待ちのアイドルングストップで結晶を溶かしながら冷房することにより、燃費を改善することが可能である。また、生鮮品の輸送に高価な冷凍トラックを使う代わりに、深夜電力で蓄冷した蓄冷材が入った保冷箱に生鮮品を入れて非冷凍トラックで運搬することにより、初期コスト、燃料代を節約することが可能である。産業分野では、乳飲料、アルコール飲料、麺類、乳製品などの食品製造工場における冷却工程に蓄冷材を利用することにより電気代を節約することが可能である。

本研究成果による高効率な蓄冷技術は民生分野、産業分野の熱マネジメントを通じて省エネに貢献し、CO<sub>2</sub>の排出抑制、ひいては地球温暖化防止にも貢献することが期待される。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 町田 博宣 印

(2020年2月現在)

| 種 類 別 | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）  |
|-------|---|
| ○論文   | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , S. Muromachi, N. Tenma, “Thermodynamic Properties of Tetra-n-butylammonium 2-Ethylbutyrate Semiclathrate Hydrate for Latent Heat Storage”, Int. J. Refrig., 106, 113-119 (2019)  |
| ○論文   | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, “Preparation of dispersed metal nanoparticles in the aqueous solution of metal carboxylate and the tetra-n-butylammonium carboxylate”, J. Cryst. Growth., 514, 14-20 (2019)                                 |
| ○論文   | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, “Memory effect in TBAB semiclathrate hydrate reformation: the existence of solution structures after hydrate decomposition”, CrystEngComm., 20, 3328-3334 (2018) (内表紙に採用)                                   |
| ○論文   | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, “Relationship between supercooling stability and solution structure in sodium acetate aqueous solution”, J. Cryst. Growth., 475, 295-299 (2017)   |
| ○論文   | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , “Dissociation and Nucleation of Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrates at High Pressures”, J. Chem. Eng. Data, 62(9), 2721-2725 (2017)   |
| ○論文   | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, H. Masunaga, I. Hirasawa, “Calorimetric and small-angle X-ray scattering studies on the memory effect in the tetra-n-butylammonium bromide semiclathrate hydrate system”, J. Cryst. Growth, 533, 125476 (2020).          |
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, “Observation of memory effect in TBAB supercooled aqueous solution”, The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (@札幌コンベンションセンター), 2019.9.24.                       |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , “過冷却融液内の核化挙動”, 化学工学会関東支部(@早大), 2018.12.7.   |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , H.Masunaga, T. Sugahara, I. Hirasawa, “Structure observation of TBAB supercooled aqueous solution”, 化学工学会第 50 回秋季大会 (@鹿児島大), 2018.9.19.   |
| ポスター  | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , “Phase equilibrium measurement of semiclathrate hydrates by differential scanning calorimetry”, MTMS-2018 (International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation) (@日大), 2018.9.6                 |
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , H.Masunaga, T. Sugahara, I. Hirasawa, “Memory effect and hydrate reformation from TBAB aqueous solution - SEM observation”, MTMS-2018 (International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation) (@日大), 2018.9.6. |
| ポスター  | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , “Phase Equilibrium Measurement of Semiclathrate Hydrate systems by Differential Scanning Calorimetry”, 日本エネルギー学会第 27 回大会 (@日大), 2018.8.8.  |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, “Memory effect in TBAB supercooled aqueous solution”, 日本エネルギー学会第 27 回大会 (@日大), 2018.8.8   |

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

| 種 類 別 | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）   |
|-------|--|
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "SEM observation of semiclathrate hydrate and supercooled aqueous solution", ACTS-2018 (Asian Crystallization Technology Symposium 2018) (@シンガポール), 2018.6.21.                           |
| ポスター  | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , I. Hirasawa, "Structure observation of sodium acetate supercooled aqueous solution", ACTS-2018 (Asian Crystallization Technology Symposium 2018) (@シンガポール), 2018.6.21.                                |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "Supercooling suppression and memory effect in semiclathrate hydrate crystallization", ACTS-2018 (Asian Crystallization Technology Symposium 2018) (@シンガポール), 2018.6.21.                 |
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "SEM observation on hydrate formation from a TBAB aqueous solution and memory effect", PCI-2018 (14th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice) (@スイス), 2018.1.10.   |
| 講演    | T. Sugahara, <u>H. Machida</u> , "電子顕微鏡による臭化テトラブチルアンモニウム過冷却水溶液中の構造観察", 第9回メタンハイドレート総合シンポジウム(@つくば), 2017.10.26.   |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "SEM observation on hydrate formation from TBAB aqueous solution and memory effect", 化学工学会第49回秋季大会 (@名大), 2017.9.22.   |
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "Structure observation of sodium acetate supercooled aqueous solution", ISASWR'17 (International Symposium & Exhibition on Aqua Science and Water Resources) (@福岡大), 2017.8.9. (優秀ポスター賞) |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "TBAB セミクラスレートハイドレートの生成・分解挙動", 日本エネルギー学会第26回大会 (@名大), 2017.8.1.  |
| ポスター  | <u>H. Machida</u> , T. Sugahara, I. Hirasawa, "Observation of Crystal Structure of Clathrate Hydrate by SEM", ICGH-9 (9th International Conference on Gas Hydrates) (@アメリカ), 2017.6.27.  |
| 講演    | <u>H. Machida</u> , "未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開発", TIA ナノバイオ・コンソーシアム討論会 (@東大), 2017.2.27.   |

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

| 種 類 別   | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）        |                                     |          |            |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
|---|---|-------------------------------------|----------|------------|--------|-----|---|------|-------|-------|---|-----------------------------|---------|------------|-----------------------|---|-----------------------------|----------|------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------|------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|---------|------------|-----------------------|----------------------------------|-------|---------|------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------|------------|-----|----------------|-------|---------|------------|
| <登録された特許>   |   |                                     |          |            |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%;">出願タイトル</th> <th style="width: 20%;">発明者</th> <th style="width: 15%;">国</th> <th style="width: 15%;">登録番号</th> <th style="width: 30%;">権利付与日</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">潜熱蓄冷材</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎<br/>水藤 雄章</td> <td style="text-align: center;">United States<br/>of America</td> <td style="text-align: center;">9845420</td> <td style="text-align: center;">2017-12-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄熱装置及び蓄熱材の結晶化を完了させる方法</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎<br/>長井 雅章</td> <td style="text-align: center;">United States<br/>of America</td> <td style="text-align: center;">10222095</td> <td style="text-align: center;">2019-03-05</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎</td> <td style="text-align: center;">Germany<br/>(Federal<br/>Republic of)</td> <td style="text-align: center;">2927299</td> <td style="text-align: center;">2019-05-22</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎</td> <td style="text-align: center;">European<br/>Patent</td> <td style="text-align: center;">2927299</td> <td style="text-align: center;">2019-05-22</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄熱装置、蓄熱方法、及び蓄熱装置の製造方法</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎</td> <td style="text-align: center;">Japan</td> <td style="text-align: center;">6489308</td> <td style="text-align: center;">2019-03-08</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓<br/>竹口 伸介<br/>椎 健太郎</td> <td style="text-align: center;">United States<br/>of America</td> <td style="text-align: center;">10161688</td> <td style="text-align: center;">2018-12-25</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">蓄冷材</td> <td>町田 博宣<br/>鈴木 基啓</td> <td style="text-align: center;">Japan</td> <td style="text-align: center;">6590127</td> <td style="text-align: center;">2019-09-27</td> </tr> </tbody> </table> |   |                                     |          |            | 出願タイトル | 発明者 | 国 | 登録番号 | 権利付与日 | 潜熱蓄冷材 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎<br>水藤 雄章 | United States<br>of America | 9845420 | 2017-12-19 | 蓄熱装置及び蓄熱材の結晶化を完了させる方法 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎<br>長井 雅章 | United States<br>of America | 10222095 | 2019-03-05 | 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎 | Germany<br>(Federal<br>Republic of) | 2927299 | 2019-05-22 | 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎 | European<br>Patent | 2927299 | 2019-05-22 | 蓄熱装置、蓄熱方法、及び蓄熱装置の製造方法 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎 | Japan | 6489308 | 2019-03-08 | 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎 | United States<br>of America | 10161688 | 2018-12-25 | 蓄冷材 | 町田 博宣<br>鈴木 基啓 | Japan | 6590127 | 2019-09-27 |
| 出願タイトル  | 発明者                                       | 国                                   | 登録番号     | 権利付与日      |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 潜熱蓄冷材   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎<br>水藤 雄章 | United States<br>of America         | 9845420  | 2017-12-19 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄熱装置及び蓄熱材の結晶化を完了させる方法   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎<br>長井 雅章 | United States<br>of America         | 10222095 | 2019-03-05 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎          | Germany<br>(Federal<br>Republic of) | 2927299  | 2019-05-22 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎          | European<br>Patent                  | 2927299  | 2019-05-22 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄熱装置、蓄熱方法、及び蓄熱装置の製造方法   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎          | Japan                               | 6489308  | 2019-03-08 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄熱装置、蓄熱方法、及び足場部材の製造方法   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓<br>竹口 伸介<br>椎 健太郎          | United States<br>of America         | 10161688 | 2018-12-25 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 蓄冷材   | 町田 博宣<br>鈴木 基啓                            | Japan                               | 6590127  | 2019-09-27 |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| <公開、出願中の特許>   |   |                                     |          |            |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |
| 件数：22 件<br>出願国<br>日本：14 件<br>中国：3 件<br>欧州：2 件<br>米国：2 件<br>PCT：1 件  |   |                                     |          |            |        |     |   |      |       |       |   |                             |         |            |                       |   |                             |          |            |                       |                                  |                                     |         |            |                       |                                  |                    |         |            |                       |                                  |       |         |            |                       |                                  |                             |          |            |     |                |       |         |            |





## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始暖かく適切な御指導・御助言を賜りました早稲田大学大学院先進理工学研究科 応用化学専攻 教授 平沢 泉 先生、並びに 直接懇切なる御指導、適切なる御助言と御討論を賜った大阪大学 大学院基礎工学研究科・物質創成専攻 化学工学領域 助教 菅原 武 先生に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたり、懇切なる御指導を賜った早稲田大学 大学院先進理工学研究科 応用化学専攻 教授 野田 優 先生、東京農工大学客員教授 垣内 博行 先生に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の過程において、有益な御討論をして頂いた岡山大学 理学部化学科 教授 田中 秀樹 先生 並びに 准教授 松本 正和 先生に深甚なる感謝の意を表します。

本研究において、セミクラスレートハイドレートの結晶構造評価に関する技術及び結果の考察について御協力を頂いた産業技術総合研究所 統括研究主幹 天満 則夫 博士 並びに 主任研究員 室町 実大 博士に深甚なる感謝の意を表します。

本研究において、凍結切断レプリカ法に関する技術及び結果の考察について、御協力を頂いた株式会社カネカテクノロジー大阪分析センター 藤本 亜由美 研究員、XAFS 測定に関する技術及び結果の考察について、御協力を頂いた株式会社東レリサーチセンター主任研究員 国須 正洋 博士、SPring-8 における X 線散乱測定に関する技術及び結果の考察について、御協力を頂いた公益財団法人高輝度光科学研究センター・放射光利用研究基盤センター主幹研究員 増永 啓康 博士に心から感謝いたします。

本研究を行う上で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) の「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 (蓄熱技術)」プロジェクトからの御支援を賜りましたことに感謝の意を表します。

また、研究を遂行するにあたり、大変お世話になりましたパナソニック株式会社 アプライアンス社 技術本部 エアコン・コールドチェーン開発センター 開発第四部の職場の皆さん、研究生活を見守ってくれた家族全員、友人皆様に感謝するとともに今後の御活躍をお祈り申し上げます。