

# セミクラスレートハイドレート再生成を容易にする 残余溶液構造:メモリ効果



研究ノート

菅原 武\*

Residual Solution Structures, “Memory Effect”  
for Reformation of Semiclathrate Hydrates

Key Words : Semiclathrate hydrate, Latent heat, Memory effect, Cluster, Solution structure

## はじめに

物質の相変化に伴って可逆的にエネルギーを吸収・放出する潜熱蓄熱材料は、エネルギー貯蔵材料の一つであり、空調を含む各種冷却システムや廃熱利用などの分野で注目を集めている。氷は0℃で融解し、334 kJ/kgの熱を吸収する。氷蓄熱による空調では、この冷熱を利用して冷媒、室内の空気を順に冷やしているが、空調用途として氷はやや過剰な冷熱供給源である。少しでも効率をあげるために、10~12℃で溶ける氷のような物質があれば・・・という考えで、セミクラスレートハイドレート (SCH) が実用化されたりが、あまり普及しなかった。

我々は、プロセス冷却の冷熱源や物流での保冷用途を想定して SCH に注目し、実用上の問題である SCH 再生成過程の過冷却を抑制する技術の開発に取り組んできた。

## セミクラスレートハイドレート (SCH) とは

クラスレートハイドレートは、水分子が構築した籠の内部にゲスト物質を包接した結晶性固体の総称である。メタンハイドレートが有名であるが、メタン以外に多種多様な物質がゲスト物質として籠構造に包接される。第四級オニウム塩やアミンなどのゲスト物質は、ホストである水分子とともに籠の構築にも参加する。このようなハイドレートをセミクラ

スレートハイドレート (SCH) と呼ぶ。第四級オニウム塩をゲスト物質として水溶液を調製し、冷却すると大気圧下で SCH が生成する (図1)。



図1 調製した SCH 単結晶

第四級オニウム塩 SCH の分解 (平衡) 温度は、オニウム塩のアニオンとカチオンの組合せによって変化する。組合せを変えることで一定の範囲内で SCH の分解温度をデザインできる。ほとんどの SCH は一致溶融型の相平衡関係となり、水溶液組成が SCH の量論組成であるとき最も高い平衡温度をもつ。系によって異なるが、SCH は、分解エンタルピーとして、200 kJ/kg 前後の冷熱を放出する。また、ここでは詳述しないが、第四級オニウム塩 SCH は、クラスレートハイドレートにはない特徴「特異な水分子の運動性<sup>2)</sup>」「比較的高い電気伝導性<sup>3,4)</sup>」をもつことを我々は明らかにしており、この特徴に関する研究も継続している。

## 溶液構造と結晶化機構

古典的な結晶化モデルでは、溶液は溶質と溶媒が混合した均質なもので、溶液内で運動する溶質原子や分子が偶然あるサイズまで集まると結晶核となり、溶質原子や分子が1つずつ結晶に組み込まれると考えられている。

一方、原子や分子が集まった数十 nm ほどの分子集団 (クラスターと呼ぶ) が溶液内で生成・消滅を繰り返しながら、周囲環境に応じたある時間スケールで存在し、原子・分子ではなく、そのクラスターを構



\* Takeshi SUGAHARA

1974年12月生まれ  
大阪大学 大学院基礎工学研究科  
化学系専攻 博士後期課程 (2001年)  
現在、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 博士(工学)  
TEL&FAX : 06-6850-6293  
E-mail: sugahara.takeshi.es@osaka-u.ac.jp

成単位とする非古典的な結晶化モデル(上田・広川・原納らの溶液構造モデル<sup>5)</sup>など)が報告されている<sup>5,6)</sup>。

我々も、溶液内でのクラスターの観察、クラスターを構成単位とした結晶化機構を観察してきた<sup>7)</sup>。また、最近、液体セル透過電子顕微鏡(LC-TEM)<sup>8,9)</sup>を用いて、SCHの単結晶が分解する過程を、ナノスケールの空間分解能で“その場観察”することにも成功した<sup>10)</sup>。

### メモリ効果とは

クラスレートハイドレートの分解によって得られた水溶液を用いてハイドレートを再生成させると、小さい過冷度もしくは短い誘導時間で結晶化が起き、これをメモリ効果と呼ぶ。古くから、水溶液に残余構造が存在することが要因である<sup>11,12)</sup>と考えられており、近年、ウルトラファインバブルが要因の一つであるとも報告<sup>13)</sup>されている。我々は、SCH分解後の溶液に残る溶液構造がメモリ効果と関係していることを、凍結切断レプリカ法と電子顕微鏡(SEM)による溶液の微細構造観察<sup>7)</sup>と小角X線散乱実験結果<sup>14)</sup>、微小熱示差走査熱分析<sup>14)</sup>などから明らかにしてきた。本稿では、溶液の微細構造観察結果とメモリ効果の関係性<sup>7)</sup>について述べた後、観測された非古典的結晶化機構をもとに考案したSCH再生成の過冷却抑制技術<sup>15)</sup>について、簡単にご紹介する。なお、完全に脱気した減圧下の水溶液でもメモリ効果が確認できるため、本稿ではウルトラファインバブルについて取り扱わない。

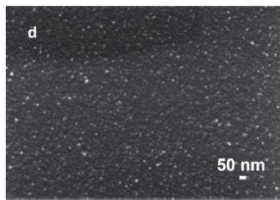


図2 TBA-Br SCH 結晶の微細構造を反映したレプリカ膜のSEM像 (Reproduced from Ref. 7 with permission from the Royal Society of Chemistry.)

### 残余溶液構造とメモリ効果

溶液構造の像を示す前に、一例として、臭化テトラブチルアンモニウム(TBA-Br)SCH結晶のレプリカ膜のSEM像を図2に示す。我々が観察してきた他のすべてのSCH結晶も同様に、SCH結晶は、直径10-20 nmのクラスターが密に充填された構造であった。

SCHを生成したことのないTBA-Br水溶液を室

温から冷却していくと、溶液内で生成・消滅を繰り返しているクラスターが温度の低下に伴って高寿命化、それがクラスター数密度の上昇につながり、クラスターの凝集を経て結晶化するSCHの非古典的な結晶化機構を観察できた<sup>7)</sup>。

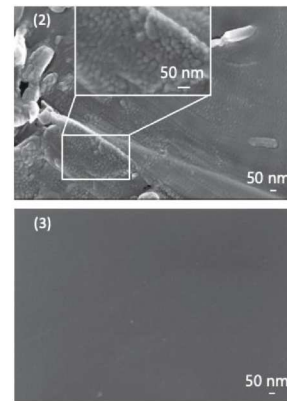


図3 TBA-Br 過冷却水溶液(上、メモリ効果残存;下、メモリ効果消失)の微細構造を反映したレプリカ膜のSEM像とともに280 Kで採取 (Reproduced from Ref. 7 with permission from the Royal Society of Chemistry.)

精密な温度管理でメモリ効果が発現・消失する条件を確認した後、メモリ効果が残存する溶液と消失した溶液、それぞれの溶液構造を同一温度280 K(6 Kの過冷却状態)で採取し、観察した。図3に示したように、サンプル(2、メモリ効果残存)とサンプル(3、同消失)は、同じ温度の過冷却水溶液であるにもかかわらず、様相は大きく異なった。メモリ効果を残すサンプル(2)の溶液では、直径10-20 nmのクラスターが密に充填された状態で、図2に示したSCH結晶に対応するSEM像とかなり似た様相である。一方、メモリ効果が消失しているサンプル(3)では、クラスターがわずかに確認できるが、ほぼ滑らかで均質な像であった。このサンプル(3)をさらに冷却し、SCH結晶が生成する直前の水溶液では、直径10-20 nmのクラスターが密に充填された状態であり、サンプル(2)の像と様相が酷似していた。これらの結果は、メモリ効果と残余溶液構造との関連性を強く示している。残余溶液構造の寿命はTBA-Br系では分解温度より数K高い条件で1時間にも満たなかったが、分解温度より10 K高い条件で温度を保持しても、少なくとも8時間以上の寿命をもつSCH系を最近発見し、報告<sup>16)</sup>している。このSCHはメモリ効果により過冷却度が5 K程度まで抑制されており、利用条件次第では、次に述べ

る過冷却抑制技術は必要ないかもしれない。

### クラスターを利用した過冷却抑制技術

ここまでの結果を総合すると、過冷却度を抑制するためには、クラスター生成を促進し（もしくは、クラスターの寿命を延ばし）、クラスターの数密度を早期に増加させることが重要である。この能動的にクラスター生成を促進した例<sup>15)</sup>として、第四級アンモニウム塩水溶液中で調製可能な銀超微粒子とフッ化テトラブチルアンモニウム (TBA-F) を使った例を紹介する。SCH のゲスト物質である第四級アンモニウム塩（ハロゲン系をのぞく）水溶液に極少量の TBA-F を混入し、カルボン酸銀を加えて一般的な蛍光灯下で攪拌すると、5 nm 程度の銀超微粒子がほぼ単分散で水溶液中に生成する。この銀超微粒子（図4において赤矢印で指す黒く見える粒）の周囲に局所的に TBA-F の F アニオンが濃縮され、対象とした SCH 系の分解温度よりわずかに高い温度であるにもかかわらず、銀超微粒子の周囲に SCH 結晶を構成することになるクラスターが多量に生成した（図4）。この手法を用いると、極端な条件（徐冷、液量極少量）であっても 4 K 程度にまで、より一般的なバルクスケールでは 2 K 程度まで過冷却度が抑制された<sup>17)</sup>。他の金属種でも同様の実験を行ったが、銀超微粒子が最も効果的であった。このような能動的なクラスター生成促進とメモリ効果の組み合わせで、効率よく SCH の再生成が可能になる。

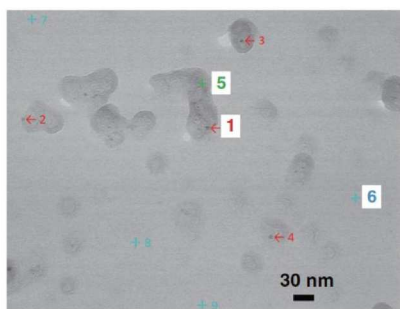


図4 銀超微粒子（赤矢印）の周囲にクラスターが生成した様子を捉えた SEM 像 (Reproduced from Ref. 15. CC-BY 4.0.)

### おわりに

本稿では、SCH を潜熱蓄熱材料として利用するための課題である過冷却の抑制技術について、溶液構造の観点から解説した。得られた成果を用いて、283 K 前後の温度で冷却する食品製造プロセス等への適用を想定した模擬システムによる実証試験が共

同研究先によって実施された。使用した SCH は従来材料のペンタデカンより 1.3 倍の蓄熱密度を有し、過冷却を 2 K 程度に抑制した結果、SCH を再生成する蓄冷時の消費電力を大幅に低減することに成功した<sup>17)</sup>。潜熱蓄熱材料の利点である「時間と空間を超えた熱利用」を有効に利用しつつ、開発してきた過冷却を抑制可能な SCH を用いる技術により、熱エネルギーの有効活用に貢献できればと考えている。

### 謝辞

本稿で述べた研究成果は、TherMAT/NEDO (JPNP15007)、JSPS 科 研 費 (JP18K05032, JP22K05050) の助成を受けて行った。共同研究者の町田博宣博士 (Panasonic(株)) に感謝する。

### 参考文献

- 1) NEDO Web Magazine, 2011:  
<https://webmagazine.nedo.go.jp/practical-realization/articles/201101jfe/> (accessed June 2, 2025)
- 2) J. Shimada et al., *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 044104 (2023)
- 3) J. Shimada et al., *Solid State Ionics*, **393**, 116188 (2023)
- 4) J. Shimada et al., *Energy Fuels*, **38**, 6471 (2024)
- 5) M. Ueda et al., *J. Cryst. Growth*, **156**, 261 (1995)
- 6) M. Jehannin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 10120 (2019)
- 7) H. Machida, et al., *CrystEngComm*, **20**, 3328 (2018)
- 8) 木村勇気: *Hitachi Sci. Instrum. News*, **61** 5325 (2018)
- 9) 木村勇気: 日本電子 news, **56**, 6 (2024)
- 10) H. Machida et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**, 5919 (2025)
- 11) J. P. Lederhos et al., *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1221 (1996)
- 12) M. Oshima et al., *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 5442 (2010)
- 13) T. Uchida et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 26620 (2016)
- 14) H. Machida et al., *J. Cryst. Growth*, **533**, 125476 (2020)
- 15) H. Machida et al., *Commun. Mater.*, **2**, 66 (2021)
- 16) K. Minamikawa et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 18435 (2024)
- 17) 町田博宣、菅原 武、えねるみくす, **103**, 173 (2024)