

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05032

研究課題名(和文) 溶液構造の電子顕微鏡観察による結晶生成ヒステリシスの解明

研究課題名(英文) SEM observation studies on crystallization hysteresis relevant with solution structures

研究代表者

菅原 武 (Sugahara, Takeshi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：20335384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：セミクラスレートハイドレート(SCH)系潜熱蓄熱材料の実用化に対する主な障壁である結晶化の過大な過冷却現象について、過冷却の低減・望むタイミングでの結晶化など、「過冷却のコントロール」が本研究課題の最終的な目的である。その目的を達するため、溶液中に存在する数十nmの分子集団からなる構造(溶液構造と呼ぶ)を観察した。溶液構造の迅速な形成、再結晶においては結晶分解後に溶液に残る残留構造の保持が過冷却の低減に重要であることを明らかにした。また、新規に潜熱蓄熱材となるSCH系を明らかにし、その最大許容過冷却度を測定した。ゲスト物質の構造などが分解温度や分解エンタルピーに及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過冷却状態は初期結晶が生成するための準備・助走期間ととらえ、この期間に過冷却溶液内で起きている現象・変化が、過冷却状態から結晶化までの保持時間など過冷却状態の安定性に大きく関与していることを明らかにした。過冷却水溶液の微細構造変化を電子顕微鏡視野で視覚的に明らかにしたことは、様々な晶析技術において、過冷却状態のコントロールに対する学術的な突破口になるものと思われる。社会的には、本研究課題の成果が水溶液系の潜熱蓄熱材料を用いる際の問題点を解決する糸口となり得るため、幅広い温度帯で使用可能な潜熱蓄熱材料の利用により、これまで以上に、未利用熱エネルギーの有効利用につながると思われる。

研究成果の概要(英文)：The ultimate goal in the present study is to control the supercooling phenomena, such as diminishing the degree of supercooling and/or controlling the timing of crystallization, in the semiclathrate hydrate (SCH) systems as latent heat storage materials. To approach the goal, we have observed the molecular aggregates (with several tens of nano-meters, hereafter called "solution structures") in the aqueous solution. The important findings for diminishing supercooling are acceleration of the solution structure formation and the enhanced lifetime of residual solution structures in recrystallization. In addition, we have reported some semiclathrate hydrate systems as new latent heat storage materials and measured the enthalpy of decomposition, phase equilibrium relations, and the maximum allowable degree of supercooling. These results reveal the effect of the molecular structure of SCH guests on the enthalpy of decomposition and phase equilibrium relations.

研究分野：化学工学、物理化学

キーワード：潜熱蓄熱材 溶液構造 セミクラスレートハイドレート 過冷却抑制 結晶化機構 相平衡測定 メモリ効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車の排熱、工場排熱、家庭の排熱など、環境中に排出されている未利用熱エネルギーの有効活用の一環として、必要とする温度域で、大きなエンタルピー変化を伴いながら相変化する物質を用いた、いわゆる潜熱蓄熱技術が注目されている。しかしながら、相変化における過冷却現象が大きな課題であり、実用化の障害となっている。過冷却現象とは、凝固点以下に冷却しても液相状態を維持する現象であり、蓄熱動作の不安定化・冷却コスト上昇といった課題につながる。

(2) セミクラスレートハイドレート(以降 SCH とする)は、メタンハイドレートに代表されるクラスレートハイドレートの一つで、ゲスト分子がホストである水分子と水素結合によって相互作用しているクラスレートハイドレートの総称である。第四級アルキルアンモニウム塩が大気圧下で SCH を作るゲスト分子の一例であり、アルキルアンモニウム塩のアルキル鎖や対アニオンを変えることで SCH の分解温度を 0°C から 30°C 程度までの範囲で変えることができる。このことから、氷蓄熱技術(動作温度 0°C 以下)より高温で動作する潜熱蓄熱材料(特に空調や保冷剤用途)として注目を集めている。ただし、SCH においても、過冷却水溶液からの結晶生成ならびに成長が技術的な課題であり、簡便な過冷却解除法の開発が望まれている。

(3) これまで、他の研究者によって結晶生成促進剤(いわゆる種晶投入法)や、物理的な刺激、電気的な刺激など多くの過冷却の解除方法が提案されてきている。しかし、装置の大型化・高コスト化のため、これらの技術は、SCH に対して利用された例はなく、医薬品などの特殊な高付加価値物質の晶析技術において利用されるにとどまっている。ひとえに過冷却のメカニズムが不明である故であり、現在においても、熟練技術者の経験的な『テクニック』が必要不可欠である。

2. 研究の目的

(1) SCH 系において、過冷却状態は初期結晶が生成するための準備・助走期間であると考え、過冷却をコントロールするためには、「過冷却状態とは溶液構造の観点でどのような状態か」、「過冷却状態から結晶が生成するメカニズム」を解明する必要があり、過冷却溶液の微細構造変化を電子顕微鏡観察や各種分光測定によって明らかにする。

(2) SCH 系において過冷却状態を効果的に解除する方法ならびに効果的に解除するための添加物の探索を行いつつ、潜熱蓄熱材料としての SCH のデザイン性の拡張を目指す。

3. 研究の方法

(1) 一般的に電子顕微鏡内は高真空であるため、特殊な溶液セルなどを用いない限り、高解像度で液体やゲルなどの微細構造を直接観察することはできない。そのため、数十 nm オーダーである溶液の微細構造を観察するために、凍結切断レプリカ法を利用した。凍結切断レプリカ法は、まず、液体試料を急速凍結することによって試料本来の構造をガラス様状態で保持する。その後、急速凍結した試料を割断し、割断面上に現れる溶液の微細構造を転写するために、厚み 4 nm 程度のレプリカ薄膜を製膜する。適当な溶媒でレプリカ膜と試料を分離した後、回収したレプリカ膜を電子顕微鏡で観察することにより、間接的ではあるが、微細構造を高解像度で観察することができる。具体的には、過冷却度を変化させた過冷却溶液を融点温度の 2-メチルブタン (-160°C) で急速凍結することで、結晶析出へ向けた過冷却溶液内部の微細構造変化、結晶の生成・溶解などの動的過程をスナップショットを撮るように観察した。この手法は、過冷却の解除を目的として添加物を加えた SCH 系についても適用した。

(2) 顕微ラマン分光測定、微小熱示差走査熱分析(ともに既存設備)を行い、それぞれ臭化テトラブチルアンモニウム(N4444-Br)をゲスト分子とした SCH 系におけるゲスト-ホスト分子間相互作用、過冷却水溶液の熱容量に着目して、過冷却溶液中の溶液構造の存在を多角的に研究した。また、これらの手法は、圧力を利用した結晶生成技術や圧力熱量効果の測定にも利用した。

(3) SCH を作る第四級アルキルアンモニウム塩や同フォスフォニウム塩のアルキル鎖長や対アニオンを変化させることで、潜熱蓄熱材料としての SCH の分解温度を変化させることができる。本研究では、あまり研究例の少ないフォスフォニウム塩について、相平衡測定ならびに示差走査熱分析を行い、分解温度や分解エンタルピーを測定して、アルキル鎖長や対イオンの影響を調べた。

4. 研究成果

(1) 40 wt%の N4444-Br 水溶液を徐々に冷却し、結晶化した N4444-Br SCH を -10°C で静置した試料と、 -20°C にて結晶化したテトラヒドロフランハイドレート（構造 II 型のクラスレートハイドレート）を急速凍結した。調製したレプリカ膜の電子顕微鏡(SEM)像を図 1 に示す。どちらのハイドレートも、直径 15-30 nm の粒子状分子集団から構築されている。ここでは、この分子集団を「クラスター」と呼ぶ。ここには示さないが、単結晶 X 線回折にて単結晶であることを確認した試料もこのようなクラスターの凝集体であることを確認した。すなわち、既に報告されているクエン酸や酢酸ナトリウム同様、クラスレートハイドレート結晶も、クラスターの凝集により結晶が形作られていることを示した。

では、溶液のどのような構造から結晶ができあがるのか、または結晶が分解していく過程でクラスターはどうなるのであろうか？この疑問の答えを得るために、凍結割断レプリカ法で過冷却度を変化させた N4444-Br 水溶液の溶液構造を観察した。また、N4444-Br SCH を緩やかに分解させた分解過程を同じく観察した。これらの結果、図 2 の模式図で示すように、溶液の内部では、クラスターの数密度変化、ネットワーク化が生成、分解の過程で可逆的に起きていた。すなわち、過冷却度が大きくなるにつれて、クラスターの数密度が増加し、結晶が生成する直前の温度では、クラスターが密に凝集した溶液構造であった。分解過程では、クラスターがネットワーク構造をとりつつ、徐々にほぐれていき、最終的に僅かな数密度にまで減少した。

(2) N4444-Br SCH ハイドレート単結晶と過冷却水溶液のラマンスペクトルを同一温度（約 7°C ）で比較すると、スペクトル形状が異なり、N4444-Br SCH では水分子ならびに水素結合由来のスペクトルが低波数側にシフトしている。過冷却度を大きくし、基準とした 15°C （分解温度より約 2.4°C 高く過冷却ではない）の水溶液との差スペクトルをとると、過冷却水溶液中で N4444-Br SCH 由来の成分が増加していることが確認できた。すなわち、N4444-Br SCH と類似構造体が過冷却度の進行によって溶液内で増加していることを意味しており、SEM 観察結果と一致する。この溶液中のクラスターの存在は、N4444-Br 過冷却水溶液の熱容量測定や小角散乱測定による電子密度ゆらぎにおいても確認できた。結果

から冷却し、N4444-Br SCH の生成・分解を図 3 左のように繰返し、保持温度の違いによる残留溶液構造の有無と、熱容量の変化を測定した。同じ温度で測定したにもかかわらず、保持温度の違いにより熱容量が変化していることが見てとれる。平衡温度から 2°C 程度高い保持温度であれば、クラスターが残留し、その残留クラスターの数密度の違いが熱容量を大きくしたものと考えられる。また、残留クラスターの存在は、結晶再生成における過冷却を抑制することができた。

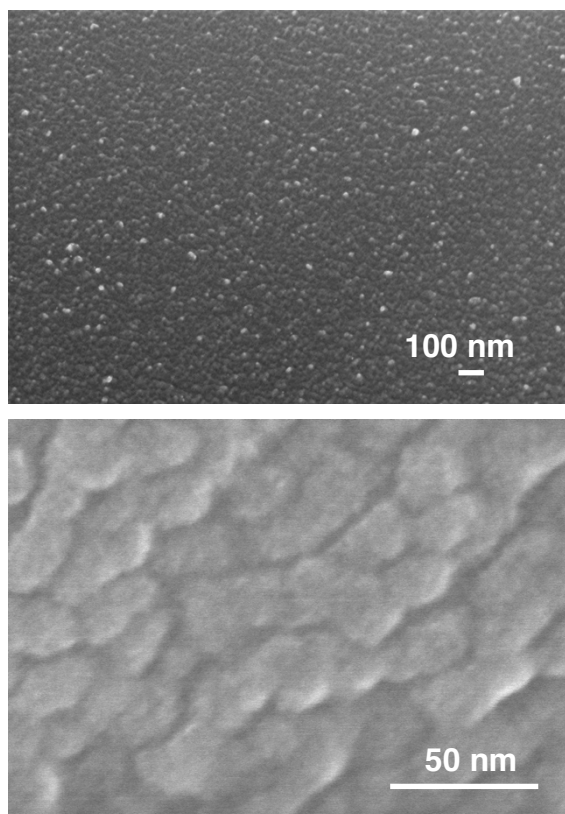


図 1 (上) N4444-Br セミクラスレートハイドレート、(下) テトラヒドロフランハイドレート結晶の構造を反映したレプリカ膜の電子顕微鏡像

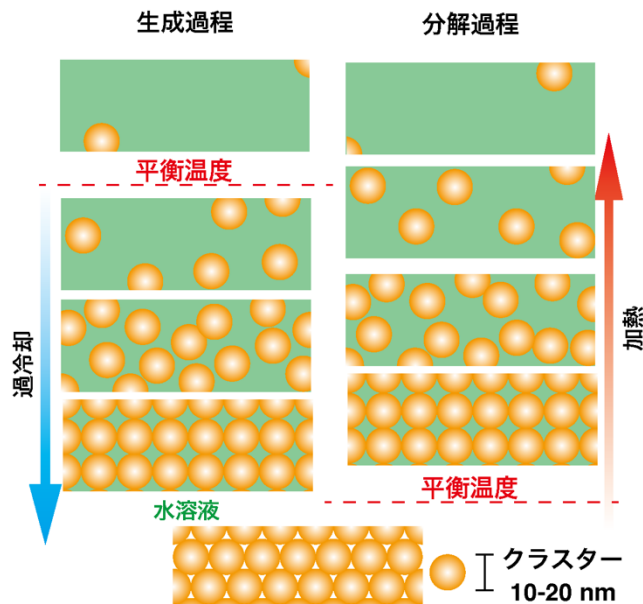


図 2 溶液構造と結晶化メカニズムの模式図

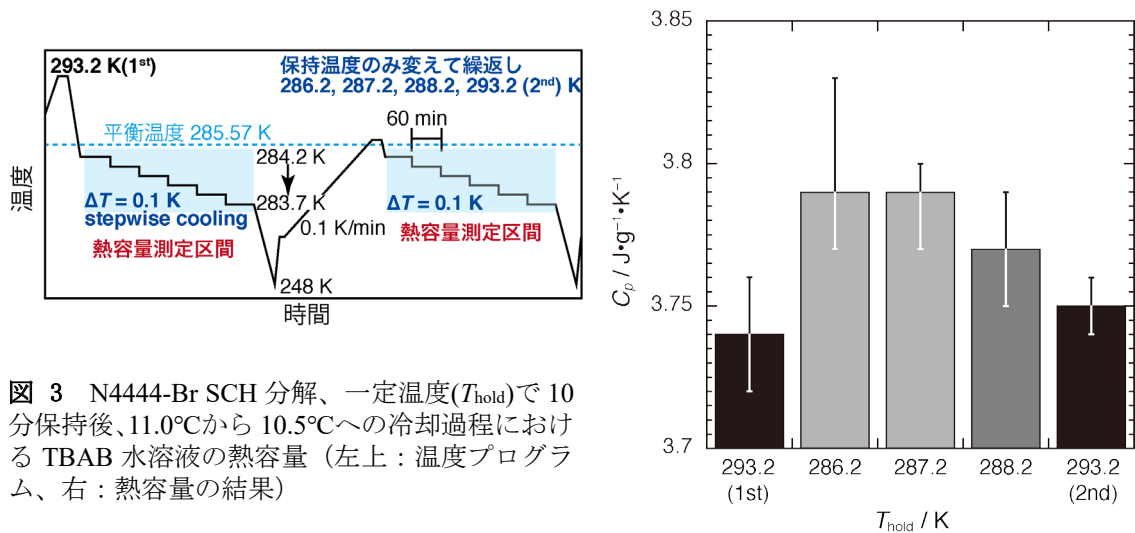


図 3 N4444-Br SCH 分解、一定温度(T_{hold})で 10 分保持後、11.0°Cから 10.5°Cへの冷却過程における TBAB 水溶液の熱容量 (左上：温度プログラム、右：熱容量の結果)

この結果は、結晶再生成の温度ヒステリシス現象（メモリ効果とよぶ）が残余構造に起因することを示したものであるが、結晶分解後の残余構造の寿命はそう長くなく、実用的ではない。これまでの研究結果から、過冷却を抑制するためには、クラスターの数密度を早期に増加させることが必要である。クラスターは、水溶液内で生成と消滅を繰り返していると考えられるが、特定の金属ナノ微粒子の周囲でクラスターが生成しやすいことを突き止め、そのメカニズムを解明するため、現在研究を継続している。

(3) 新たに潜熱蓄熱材の候補となり得る系を探索した。SCH では、数種の物質の平衡温度-組成関係や分解エンタルピー、生成時の最大過冷却度と組成の関係を測定した。ゲスト分子を構成する物質の構造、大きさ、置換基、アニオン種の選定などが、潜熱蓄熱材の分解温度や分解エンタルピーにどのように影響するのかを明らかにした。比較的環境負荷の小さいカルボキシレートアニオンにした場合、プロピオネートを用いた P4444-Pro SCH が最も高温まで安定に存在した。また、カチオンのアルキル鎖はイソペンチル基を含む P444(i-5)-Br が最も高温まで安定に存在した。これは、プロピオネートのエチル基、カチオンのイソペンチル基のそれぞれが包接されるハイドレート籠のサイズに適した形と大きさであることにつながり、アニオン種やカチオンの形状選択により潜熱蓄熱材料としてのデザイン性を拡張することができることを示した。

さらに、圧力によって誘起される熱量効果に関する国際的な共同研究に参画し、その物質が比較的小さな圧力によって、従来の固体冷媒の 10 倍に及ぶ熱量変化を生じる巨大な「圧力熱量効果」を持つことを実測することにより確認した。液体から固体への相変化ではなく、固体間の相転移を利用したものであるが、圧力・温度ヒステリシスをうまくコントロールすることが残る課題の 1 つである。

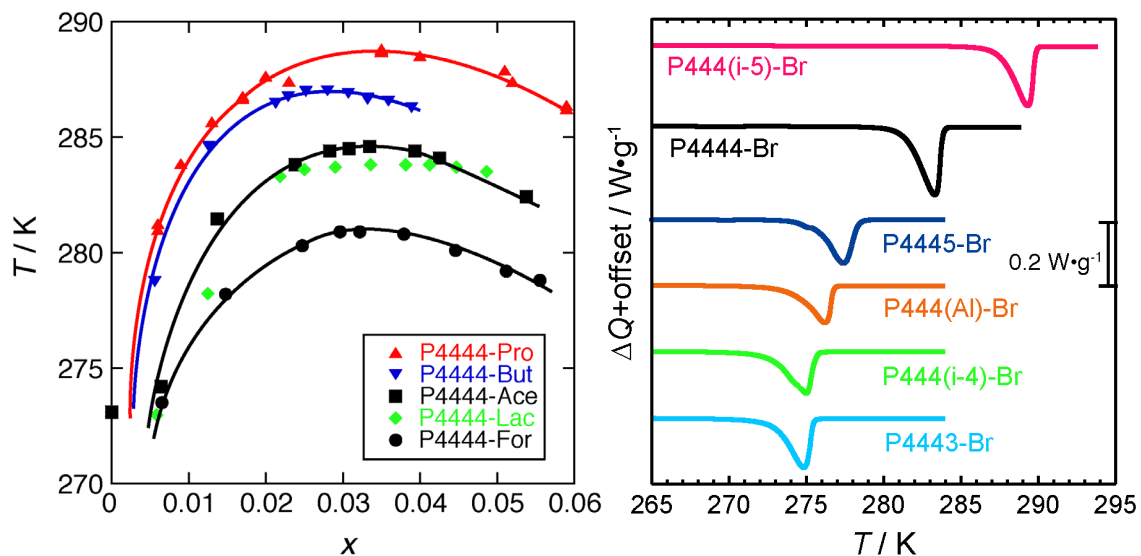


図 4 (左) テトラブチルフォスフォニウムカルボン酸塩 SCH の温度-組成相図、(右) 臭化アルキルフォスフォニウム SCH の示差熱曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Tani Atsushi, Tsuchida Yusuke, Matsumiya Masahiko	4. 巻 63
2. 論文標題 Phase Equilibrium Relations of Semiclathrate Hydrates Based on Tetra-n-butylphosphonium Formate, Acetate, and Lactate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 3615 ~ 3620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.8b00481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Li Bing, Kawakita Yukinobu, Ohira-Kawamura Seiko, Sugahara Takeshi, Wang Hui, Wang Jingfan, Chen Yanna, Kawaguchi Saori I., Kawaguchi Shogo, Ohara Koji, 他13名	4. 巻 567
2. 論文標題 Colossal barocaloric effects in plastic crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 506 ~ 510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-019-1042-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko	4. 巻 485
2. 論文標題 Phase equilibrium relations of tetra-n-butylphosphonium propionate and butyrate semiclathrate hydrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 61 ~ 66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2018.11.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimada Masami, Shimada Jin, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko	4. 巻 488
2. 論文標題 Phase equilibrium relations for tetra-n-butylphosphonium acetate semiclathrate hydrate systems in the presence of methane, carbon dioxide, nitrogen, or ethane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 48 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2019.01.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Takaoka Yuta, Tani Atsushi	4. 巻 236
2. 論文標題 Phase equilibrium temperature and dissociation enthalpy in the tri-n-butylalkylphosphonium bromide semicathrate hydrate systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 116514 ~ 116514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2021.116514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 菅原 武、町田博宣、平沢 泉
2. 発表標題 TBAB水溶液の溶液構造に由来する諸現象
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田 仁、谷 篤史、嶋田大海、菅原武、網島克彦
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレートの相平衡と結晶構造の変化に与える四級ホスホニウム塩およびその側鎖の影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田大海、嶋田 仁、菅原 武、網島克彦、谷 篤史、鶴我佳代子、青山千春
2. 発表標題 トリフルオロカルボン酸アニオンがセミクラスレートハイドレートに及ぼす影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu MACHIDA, Takeshi SUGAHARA, Izumi HIRASAWA
2. 発表標題 Observation of memory effect in TBAB supercooled aqueous solution
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu MACHIDA, Takeshi SUGAHARA, Hiroyasu MASUNAGA, Izumi HIRASAWA
2. 発表標題 Various behavior derived from solution structures in TBAB aqueous solution
3. 学会等名 JST International Workshop on Latent Heat Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原 武、町田博宣
2. 発表標題 示差走査熱量計によるセミクラスレートハイドレートの相平衡関係測定
3. 学会等名 第27回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Sugahara, Hironobu Machida
2. 発表標題 Phase Equilibrium Measurement of Semiclathrate Hydrates by Differential Scanning Calorimetry
3. 学会等名 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅原 武
2. 発表標題 デザイナー潜熱蓄熱材としてのセミクラスレートハイドレート - 溶液構造とメモリ効果 -
3. 学会等名 第 8 回潜熱工学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅原 武
2. 発表標題 ガスハイドレートを人工的に作って何に利用する！？ - ガス貯蔵 / 輸送・海水淡水化・蓄熱
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 (一社)日本エネルギー学会 天然ガス部会 資源分科会 GH 研究会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 220
3. 書名 日本のガスハイドレート研究のあゆみー黎明期から最先端までー	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>固体冷媒を用いた新しい冷却技術の開発に期待 https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2019/20190329_1</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------