



Title	Thermodynamic and Electrochemical Properties in Semiclathrate Hydrate Systems for Thermal Storage Technology
Author(s)	嶋田, 仁
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/96103">https://hdl.handle.net/11094/96103</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名（嶋田仁）	
論文題名	Thermodynamic and Electrochemical Properties in Semiclathrate Hydrate Systems for Thermal Storage Technology (蓄熱技術のためのセミクラスレートハイドレート系の熱力学特性と電気化学特性)
論文内容の要旨	
<p>エネルギーの利用効率を向上させるためには、利用されずに廃棄される未利用エネルギーを一時的に蓄え、必要な時間や場所に再利用する蓄熱技術の開発が求められる。私は、蓄熱技術として、物質が相変化するときのエンタルピー変化を利用した「潜熱蓄熱技術」に着目した。特に、氷点から室温付近の温度範囲で分解し、冷熱を供給する蓄熱材料として、セミクラスレートハイドレートの開発を進めてきた。</p> <p>セミクラスレートハイドレートは包接化合物の一種であり、水分子が水素結合により生成したカゴ構造の内部にゲスト物質と呼ばれるイオンや分子を包接している。セミクラスレートハイドレートは、分解・生成過程において比較的大きなエンタルピー変化を有することから潜熱蓄熱材料として有望である。</p> <p>本研究では、セミクラスレートハイドレートを利用した潜熱蓄熱技術に必要な以下の2つの研究課題に取り組んだ。1つは、目的用途に適した熱力学特性を有するセミクラスレートハイドレートの合成手法の確立である。もう1つは、モニタリング技術に必要な基礎物性の1つであるセミクラスレートハイドレートの電気伝導機構の解明である。本論文は、第1章で研究背景について述べた後、以下の3部構成で、研究成果を述べる。</p> <p>第A部（第2章から第5章）では、ゲスト物質のアニオン種が、セミクラスレートハイドレートの熱力学特性に与える影響について述べる。環境や生体親和性が高く、化学構造のデザイン性が高いカルボキシラートイオンを用いて、アニオン種のサイズや価数、立体異性体、フッ化物、水酸基の影響などを明らかにした。カゴ構造内部の空隙に適した長さと形状の炭化水素基をもち、カルボキシ基や水酸基の酸素原子が水分子とわずかな歪みでカゴ構造を形成するカルボキシラートイオンを選択することで、セミクラスレートハイドレートの分解温度が高くなることを明らかにした。</p> <p>第B部（第6章から第8章）では、ゲスト物質のカチオン種がセミクラスレートハイドレートの熱力学特性に与える影響について述べる。これまで報告してきた系の多くがテトラブチルアノニウムやテトラブチルホスホニウムをカチオンとする系である。ブチル基はそれぞれ別々のカゴに包接され、カゴを構成する水分子とのファンデルワールス相互作用によりカゴ構造の安定化に寄与している。本研究では、4本のブチル基のうち1本を異なる炭化水素基に置換したホスホニウムカチオンを用いることで、炭化水素の長さや不飽和度、分岐鎖、脂環式炭化水素の影響を明らかにした。ブチル基相当の長さをもち、カゴ構造内部の空間占有率が高い炭化水素基がカゴ構造の安定化に最も適しており、セミクラスレートハイドレートの分解温度の高温化へつながることを見出した。</p> <p>第C部（第9章から第11章）では、セミクラスレートハイドレート結晶の電気伝導特性について述べる。水分子の同位体効果により電荷担体がプロトンであることを示し、アニオン種に応じて電気伝導率が大きく変化することを明らかにした。また、電気伝導率を支配する要因として、水分子の再配向時間や欠陥量が重要な因子であることも明らかにした。</p> <p>以上のように、ゲスト物質であるオニウム塩のカチオン種とアニオン種の化学構造がセミクラスレートハイドレートの熱力学特性に与える影響を明らかにし、目的用途に適した特性を持つセミクラスレートハイドレートの設計指針を構築した。また、蓄熱槽内におけるモニタリング技術の構築に必要不可欠なセミクラスレートハイドレート結晶の電気伝導特性、特にアニオン種の影響を明らかにした。これらの成果は、セミクラスレートハイドレートを利用した潜熱蓄熱技術の開発に資する重要な基礎物性である。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 嶋 田 仁 )	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主査 教授 平井 隆之
	副査 教授 松林 伸幸
	副査 教授 北河 康隆
	副査 助教 菅原 武

## 論文審査の結果の要旨

エネルギーの利用効率を向上させるためには、利用されずに廃棄される未利用エネルギーを一時的に蓄え、必要な時間や場所に再利用する蓄熱技術の開発が求められる。本論文は、物質が相変化するときのエンタルピー変化を利用した「潜熱蓄熱技術」に着目し、氷点から室温付近の温度範囲で分解し、冷熱を供給する蓄熱材料であるセミクラスレートハイドレートを利用した潜熱蓄熱技術に必要な、以下の2つの研究課題に取り組んでいる。1つは、目的用途に適した熱力学特性を有するセミクラスレートハイドレートの合成手法の確立である。もう1つは、モニタリング技術に必要な基礎物性の1つであるセミクラスレートハイドレートの電気伝導機構の解明である。本論文は、以下の3部構成で、研究成果を述べている。

第A部（第2章から第5章）では、ゲスト物質のアニオン種が、セミクラスレートハイドレートの熱力学特性に与える影響について述べている。環境や生体親和性が高く、化学構造のデザイン性が高いカルボキシラートイオンを用いて、アニオン種のサイズや価数、立体異性体、フッ化物、水酸基の影響などを明らかにした。カゴ構造内部の空隙に適した長さと形状の炭化水素基をもち、カルボキシ基や水酸基の酸素原子が水分子とわずかな歪みでカゴ構造を形成するカルボキシラートイオンを選択することで、セミクラスレートハイドレートの分解温度が高くなることを明らかにした。

第B部（第6章から第8章）では、ゲスト物質のカチオン種がセミクラスレートハイドレートの熱力学特性に与える影響について述べている。4本のブチル基のうち1本を異なる炭化水素基に置換したホスホニウムカチオンを用いることで、炭化水素の長さや不飽和度、分岐鎖、脂環式炭化水素の影響を明らかにした。ブチル基相当の長さをもち、カゴ構造内部の空間占有率が高い炭化水素基がカゴ構造の安定化に最も適しており、セミクラスレートハイドレートの分解温度の高温化へつながることを見出した。

第C部（第9章から第11章）では、セミクラスレートハイドレート結晶の電気伝導特性について述べている。水分子の同位体効果により電荷担体がプロトンであることを示し、アニオン種に応じて電気伝導率が大きく変化することを明らかにした。また、電気伝導率を支配する要因として、水分子の再配向時間や欠陥量が重要な因子であることも明らかにした。

以上の成果は、セミクラスレートハイドレートを利用した潜熱蓄熱技術の開発に資する重要な基礎物性および設計指針を明らかにしたものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。