

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	準安定状態を経る核生成、結晶成長過程の機構解明と材料科学への応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	櫻井勝之
Author(English)	Katsuyuki Sakurai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4167号, 授与年月日:2020年4月30日, 学位の種類:論文博士, 審査員:小坂田 耕太郎,久保内 昌敏,加藤 之貴,荒井 創,野村 淳子,青木 才子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4167号, Conferred date:2020/4/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

準安定状態を経る核生成、結晶成長過程の機構解明と
材料科学への応用に関する研究

櫻井 勝之

目次

論文要旨	p. 2
第 1 章 序論	p. 4
第 2 章 電気発核による過冷却水溶液からの酢酸ナトリウム三水和物の結晶化における電極仕様と電圧条件の最適化	p. 26
第 3 章 酢酸ナトリウム濃厚水溶液内に生成する有機塩及び無機塩クラスターサイズと構造の決定	p. 44
第 4 章 酢酸ナトリウムクラスターを含む水溶液の電気発核による三水和物結晶生成機構の解明	p. 77
第 5 章 二元系含フッ素高分子の結晶化の解明	p. 110
第 6 章 総括	p. 130
論文リスト	p. 132
謝辞	p. 134

論文要旨

本論文は、「準安定状態を経る核生成、結晶成長過程の機構解明と材料科学への応用に関する研究」と題し、6章で構成した。

結晶は無機、有機を問わず、材料として重要な物質形態であり、その構造と物性について広範な研究がおこなわれているが、これに比べると結晶の生成過程に関する研究は著しく少ない。また、生成過程と結晶の物性や応用については、その重要性を認識し、詳細な研究を行うことが必要である。本論文では、結晶形成が非平衡条件下で起こる、あるいは準安定相を経由して熱力学的に安定な結晶を形成する過程に焦点をあて、準安定相のスペクトルや直接形態観察などによってその構造を明らかにすることを目標とした。明らかにしたことは、「結晶成長の支配因子」である。

第1章では序論として、本研究の目的や研究背景を概説し、論文の主旨を述べた。

第2章では、電気発核による酢酸ナトリウム濃厚水溶液からの結晶形成における電極の種類や表面状態の最適化についての成果をまとめた。イオン化傾向の小さい銀電極が最もよい結果を与え、表面処理、特に酢酸ナトリウム三水和物結晶を表面に埋込んだ後、表面を洗浄することによって、電圧印加時の発核がおこることを明らかにした。

第3章では、前章で用いた水溶液で形成されている酢酸ナトリウムクラスターをX線解析、光散乱をはじめとする測定によって解析した。従来提案されていたよりもはるかに大きな結晶性のクラスターが溶液に存在していること、またその主成分が酢酸ナトリウム三水和物ではなく酢酸ナトリウムであることを明らかにした。

第4章では、発核についての電気化学測定をはじめとする各種の評価を行い、前2章の結果とあわせてこの発核現象について、銀イオンが溶出によるクラスターの脱水化、つまり銀イオンの水和化により、酢酸ナトリウムクラスターから酢酸ナトリウム三水和物結晶が形成する、という新しい機構を提案した。一方で、表面上の酢酸ナトリウム三水和物結晶の関与をはじめ、この機構とあわせて考えるべき問題点を提起し、議論した。

第5章では、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体の結晶化についての研究結果を述べる。ポリマーを高温から冷却した場合に、偏光顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察をし、特徴ある構造の観察から結晶成長の機構を推定した。また高圧高温下において、ダイヤモンド窓付き型高圧装置と偏光顕微鏡、及びビデオカメラを接続した動画観測システムを構築して、ポリマーの結晶成長を直接観察し、その成長速度を測定したことが非常に特徴的である。さらに、高圧等温結晶化を行うにあたり高圧DTA (differential thermal analysis)を用いることで、高圧下でのポリマーの融点、結晶化温度(吸熱、発熱)ピークを測定したことが特徴的である。

第6章では、学位論文全体の総括を行った。

以上のように、結晶形成が非平衡条件下で起こる、あるいは準安定相を経由して熱力学的に安定な結晶を形成する過程に焦点をあて、準安定相のスペクトルや直接形態観察などによってその構造を明らかにすることを目標とし、それら結晶成長の支配因子を明らかにした。

第1章 序論

1.1 非平衡状態における結晶成長と本研究の主眼

結晶は構造に秩序規則のある固体状態として学術上重要であるが、その材料としての応用が産業や社会に大きな影響を与えている。例として、シリコン、窒化ガリウム、炭化ケイ素、チタン酸バリウム、ポリエチレン等の結晶性の材料があげられる。

一方、結晶成長の過程は、材料として有用な結晶性物質を作成するうえで重要な研究対象である。一般に、高純度で大容積の単結晶を合成するためには、融解物からの結晶成長、溶液からの結晶析出と成長など、準静的な変化を満たす条件での結晶作製が必要とされる。一方で、多形の結晶が生成する場合は、単一の準静的な結晶成長が必ずしもおきていないことになる。さらに、非平衡状態における結晶化では、準静的変化をおこす条件とは異なる結晶の生成も期待される。そもそも、結晶化において、準静的な変化が十分に満足されているとは考えにくい場合がある。

図 1.1(a)には、1 気圧で水を冷却し結晶（氷）を生成する過程を簡略に図示した。0°C に達しても氷は生成せず、過冷却状態としてさらに低温で水（液体）として存在する。0°C で水と氷は相平衡にあるため、この温度で水が氷に相転移し、熱を放出しエントロピーを減少させると予測される。しかし、実際にはこの過程より冷却速度の方が早いため、あるいは核ができ、界面の発生によって熱力学的に不安定化されるなどの理由によって相転移がおこらないまま冷却が進行し、0°C 以下の過冷却液体を生じる。ここでは、水は平衡状態よりも高い自由エネルギーをもち、図 1.1(b) に示す準安定状態をとっている。さらに、冷却すると水の氷への相転移が 0°C 以下でおこり、発熱が生じる。仮にこのような過冷却液体を室温付近で保持でき、外部刺激によって相転移を起こすことができれば、その熱エネルギーを必要な時にとりだすことが可能になる。本論文の第 2 章 - 第 4 章では、このような現象を用いる蓄熱機能をもつ材料を対象とする。具体的には、潜熱蓄熱材として古くから知られる酢酸ナトリウム濃厚水溶液からの水和物結晶形成の研究、つまり単分子系の溶液結晶化について研究した結果を述べる。

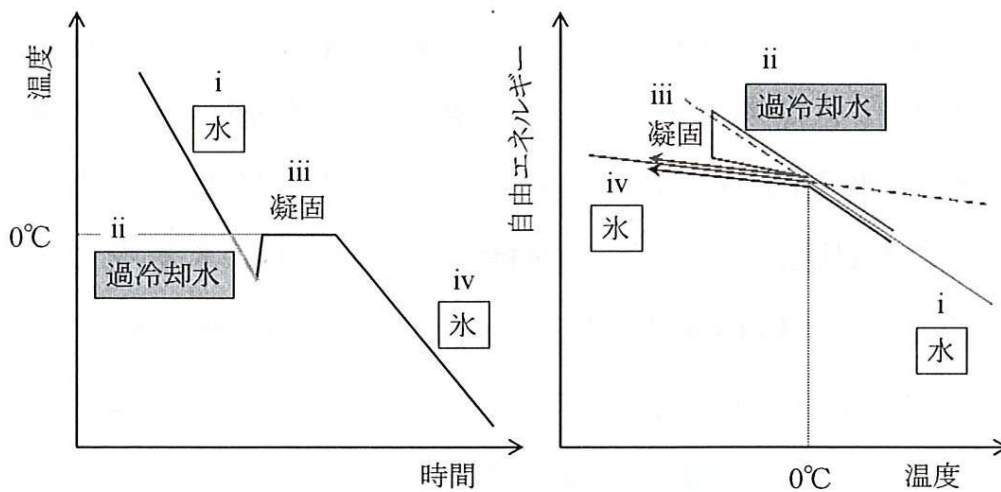


図 1.1 (a) 水を一定の速度で冷却した場合の温度変化、(b) 一次相転移による準安定状態とエネルギー変化

一方で、非平衡状態における結晶化を示す物質、材料として多くの高分子があげられる。高分子の熱分析を行うと、融解とは別の温度でガラス転移を示す化合物が多く知られ、これらは過冷却状態に対応する状態と考えることができる。本論文の第 5 章では、表面特性、圧電特性、光学特性、放射線感応性、選択透過性、生体適合性等の多機能が期待されるフッ素系高分子の結晶化過程についての研究成果、つまり高分子固体内の融液結晶化について述べる。

上記の内容について、図 1.2 にまとめた。第 2-第 4 章における酢酸ナトリウム水溶液からの結晶化では、酢酸ナトリウム三水和物 (sodium acetate trihydrate; SAT) の酢酸ナトリウム (sodium acetate; SA) クラスタ-水和数が準安定状態で、その状態は水の量に影響し、構成要素は水の量はモル濃度として示される。一方、第 5 章では、この融液結晶化においては、高分子共重合体を使ったのがポイントで、共重合体の構成モノマーのモル比により出現相が決まり、その出現した準安定相の流動性 (滑り拡散理論) が、高分子の結晶形態、厚みに影響を与える。上記の結晶化はともに「構成要素」が決定するので、それらの結晶化の制御が可能であることを明らかにした。

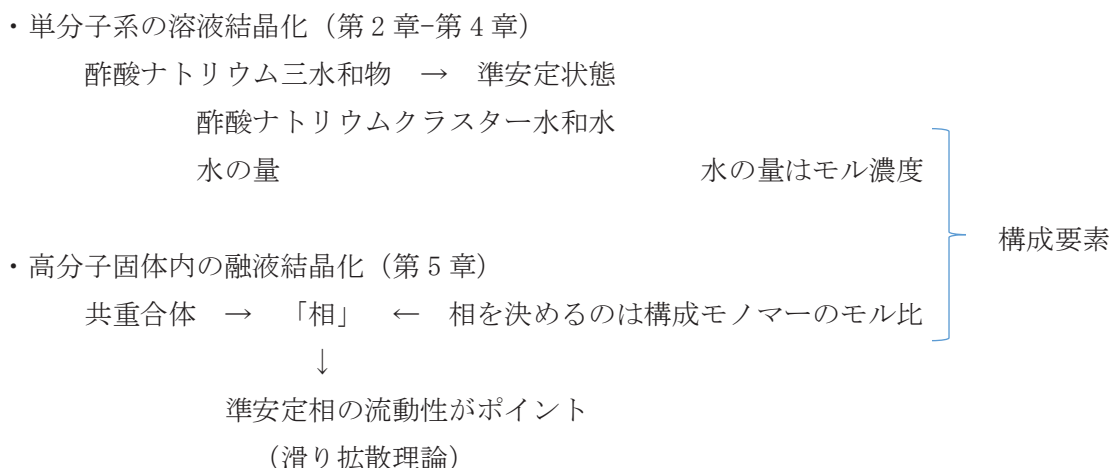


図 1.2 単分子系の溶液結晶化、高分子固体内の融液結晶化

1.2 蓄熱材

ETP2017[1]の報告によれば、現在、冷暖房に使われるエネルギーは全消費エネルギーの約40%であり、輸送に用いられるエネルギーの27%より多くなっている。地球環境保全の観点から、太陽光発電に代表される自然エネルギーの有効利用が議論されるが、一方で排熱をエネルギーとして有効利用することが可能になれば、化石燃料の保全と温暖化緩和の両方の面で効果を与えることができる。しかし、排熱をはじめとする未利用熱エネルギーの活用には、変動性（時間的に変動するが多い）、偏在性（場所が固定される）、希薄性（そのまま利用するととなると、性能が不十分であり、中途半端）の問題がある。このような問題が存在するため、現在、0~200℃の熱需要に関しては、化石燃料の燃焼で直接エネルギーを供給している。今後、工場からの排熱を再度同じ工場に装置に直接供給することが可能になれば、変動性、偏在、希薄性の問題を解決できることになる。これを効率よく達成するためには、熱容量が大きく取り扱いが安全な潜熱蓄熱材が必要であり、多彩な物質を用いた研究開発が行われている。例えば有機塩水和水、無機塩水和水、糖アルコール系材料の研究開発が盛んに行われている。

図 1.3 に、蓄熱材の三つの異なる熱変換作用（シフト）、時間シフト（熱の発生時間と活用時間のギャップを埋める）、空間シフト（熱の発生場所と活用場所のギャップを埋める）、パワーシフト（徐々に溜めた熱を一挙に放出）とそれぞれの応用例をまとめた。具体的に蓄熱材の応用に期待されるものとして、例えばエアコン、オフィス用複合機（MFP）、電気自動車（EV）があげられる。

エアコンでは、暖房運転中に発生するコンプレッサ排熱を蓄熱材に回収（蓄熱）し、翌日の暖房起動時に蓄熱材から熱アシストさせることによって、起動時間を短縮できる。また、回収した熱を暖房時の室外器除霜に利用することで、除霜時間を短縮でき

る。これは蓄熱材が、熱の発生時間と活用時間のギャップを埋めるという時間シフト、及び熱利用における熱の発生場所と活用場所のギャップを埋める空間シフトに効果が期待される例である。

MFP に関しては、印刷時、起動時に加熱ヒーターで、定着ローラ、紙を加熱するため、電力量の消費が特に大きくなる。蓄熱材を用いた排熱利用を組みこむと、印刷時、起動時に必要な加熱と必要な冷却（放熱）に、対応できると考えられる。そこで蓄熱材を用いることで、熱利用における熱の発生場所と活用場所のギャップを埋める空間シフト、及び徐々に溜めた熱を一挙に放出するパワーシフトに効果があり、MFP 全体の熱利用効率を高め、消費電力を削減することが期待される。

電気自動車（EV）に関しては、充放電に伴う電池パックが考えられる。電池の放熱を回収（蓄熱）し、低温状態の寒冷、朝夕時に蓄熱材から熱アシストすることにより、低温のために低下した電池の諸特性を室温レベルに維持することができる。これは、時間シフトに効果が期待される例である。

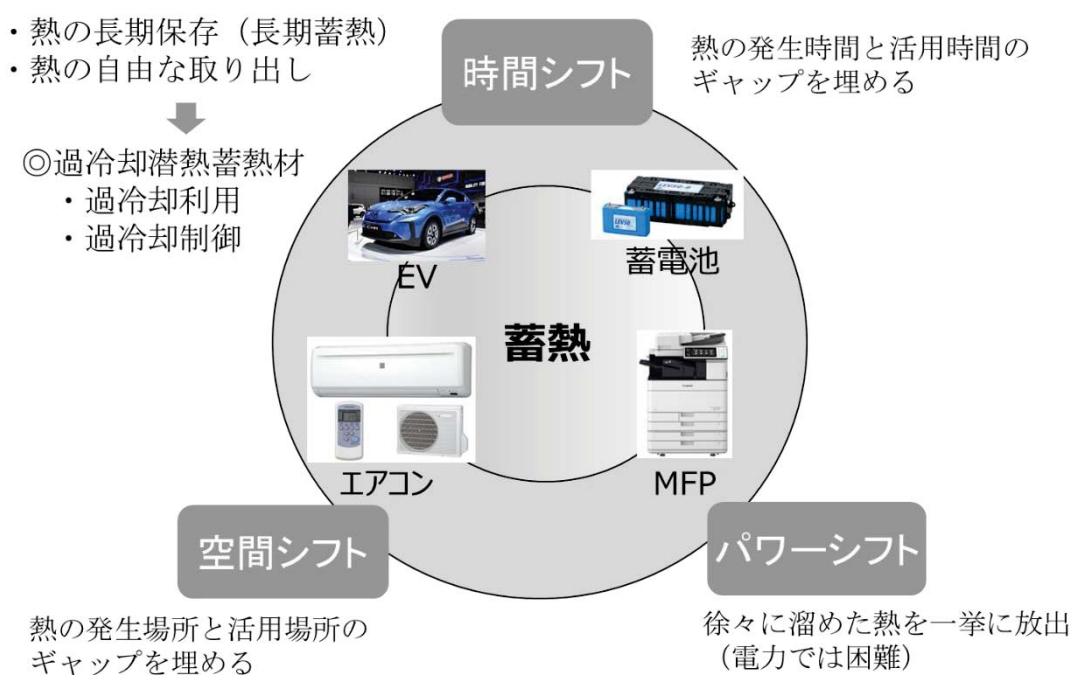


図 1.3 蓄熱材の三つの異なる熱変換作用

蓄熱材の種類は、以下の三つに分類される。第一は化学反応を利用した化学蓄熱材であり、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどが知られている。例えば酸化カルシウム－水系の化学蓄熱材では、水酸化カルシウムを高温で酸化カルシウムと水に変化させ、酸化カルシウムに水蒸気を添加すると熱を発生する、というサイクルを用いることで、500℃以上の

高温排熱を再利用できる（日本ペイント：<https://www.nipponpaint-holdings.com/smart-rd/technology/tameru/>）。一般に化学蓄熱材は俊敏な蓄熱特性を示し、大きい熱容量を示す材料で、蓄熱密度が 1000kJ/kg オーダーに達するものもある。問題点としては、化学反応を伴い、化学平衡や化学反応速度が発熱過程に直接関与するため、反応の暴走や局所発熱がおこらないように装置面で工夫を必要とするなど、扱いが難しい面がある。また、室温に近い条件での排熱利用には適さない。

第二の蓄熱材は、顕熱蓄熱材である。これは、材料の温度変化に関わる熱エネルギーを蓄積、放出するものであり、水などがあげられる。顕熱蓄熱は蓄熱密度が低く、蓄熱排熱特性も鋭敏ではないため、大容量の蓄熱には適さない。

化学蓄熱材、顕熱蓄熱材に加えて、第三の蓄熱材として相変化を利用した潜熱蓄熱材が挙げられる。固体－液体などの相変化、固体の相転移、などに伴う潜熱を蓄熱に利用したものである。この特性としては、顕熱蓄熱材に比べて潜熱密度が大きいこと、出力温度が一定であることがあげられる。各種の潜熱蓄熱材を目的にあわせて検討することによって、装置に適した排熱利用が可能になると期待される。相変化を利用した潜熱蓄熱材に関しては、何回かにわたって調査され、173 件の相変化材料がカバーされ、230 件以上の論文が引用されている調査文献がある[2]。これらの調査結果は、いくつかのグループによって、後々拡充され[3]、冷熱・蓄熱エネルギーへの応用[4]と電気自動車への応用[5]に関しては、700 件以上の相変化材料がカバーされた調査文献もある。

以下、相変化を利用した潜熱蓄熱材の一覧と諸特性を、表 1.1 にまとめた。ここで水は相変化の利用もあるので再び掲載する。

表 1.1 潜熱蓄熱材一覧と諸特性

物質名	種類	融点(°C)	融解熱量(kJ/kg)	相分離	金属腐食性	可燃性
水	—	0	313	なし	なし	なし
酢酸ナトリウム三水和物	有機塩水和物	58	264	あり	あり	なし
硫酸ナトリウム十水和物	無機塩水和物	32	251	あり	あり	なし
塩化カルシウム六水和物	無機塩水和物	27	191	あり	あり	なし
チオ硫酸ナトリウム五水和物	無機塩水和物	48	201	あり	あり	なし
塩化マグネシウム六水和物	無機塩水和物	117	169	あり	あり	なし
水酸化バリウム八水和物	無機塩水和物	78	268	あり	あり	なし
ステアリン酸	有機酸	71	203	なし	なし	あり
セチルアルコール	アルコール	51	224	なし	なし	あり
エリスリトール	糖アルコール	118	340	なし	なし	あり
D-スレイトール	糖アルコール	89	235	なし	なし	あり
パラフィン系	有機系	6~28	170~250	なし	なし	あり

代表的な潜熱蓄熱材として、水、有機及び無機塩水和物、糖アルコール等がある。潜熱量は 200～350J/kg の範囲であるが、過冷却度が異なる。

各種蓄熱材料の融点と融解熱量に関して、有機塩水和物である酢酸ナトリウム三水和物の融点は 58℃、融解熱量は 264KJ/kg である。また、糖アルコール系であるエリスリトールは、融点が 118℃、融解熱量は 340KJ/kg である。

なお、実用面での蓄熱材に要求される条件として、以下があげられる。蓄熱材の安定性、耐久性。蓄熱密度が高いこと。毒性、火災等の危険性がなく廃棄時に公害等の問題もおこさないこと。蓄熱コストが安価であること。蓄熱・放熱時に熱の流入、流出が容易であること（高熱伝導性）。そして、容器や熱交換器等に対する腐食性がないことである。

表 1.1 から、有機塩及び無機塩水和物蓄熱材は、熱伝導性が高く、可燃性もない（安全性が高い）メリットがある。一方、糖アルコール、有機系蓄熱材は、相分離がなく、金属腐食性をもたない性質があることがわかる。

1.3 潜熱蓄熱材（酢酸ナトリウム水和物）

本研究では、排熱利用の温度を考え、約 150℃以下のレベルに融点があるものを対象として材料を探索した。安価であり、可燃性がなく（安全性が高い）、蓄熱密度もある程度確保できる材料として、表 1.1 にまとめた材料の中では、有機塩水和物である酢酸ナトリウム三水和物、また糖アルコール系材料であるエリスリトールが挙げられる。過冷却度を安定して確保できる材料としては、有機塩水和物である酢酸ナトリウム三水和物があげられる。よって、以上のようなトータルのバランスを考慮し、潜熱蓄熱材（相変化蓄熱材）として、酢酸ナトリウム三水和物を研究開発対象に選択した。

なお、先行の研究において、酢酸ナトリウム三水和物（Sodium Acetate Trihydrate; SAT）は、過冷却潜熱蓄熱材であり[6]、太陽熱エネルギーの貯蔵に使用されることが期待されている[7]。

SAT 水溶液の相図、密度、比熱、潜熱量、熱伝導率が総括された報告がある[8]。相変化蓄熱材に関する、以下の二つの調査報文献がある。一般的な相変化蓄熱材に関する内容[9]と、蓄熱材として有機塩水和物に関する報告[10]がある。

この材料のキーポイントは、発核のトリガー技術で、過冷却状態から潜熱状態に解除するという、酢酸ナトリウムの核生成のタイミングを制御することにある。

技術的観点から、電圧を印加するような発核のトリガー技術[11]、濡れ性を制御する技術[12]、超音波を印加する技術[13, 14]は、過冷却材料で研究されてきており、多くの応用先が期待されている。濡れ性の手法として、潜熱蓄熱材の容器内部の小さい部分の上に異なる濡れ性の材料をコーティングしているものがある。そのコートされた部分で、容器の外側に沿って冷却水が通り、その部分で核生成が開始する。この方法は、核生成を開始するために特殊なデバイスを必要としないが、大循環の熱貯蔵システムのみにはしか利用で

きない問題がある。超音波による手法は、大きな電力量（1Wを超える）を必要とし、デバイスが高価である。超音波による核生成において、実用化で必要とされているSATでは高い過冷却度を持ち、かつ高濃度での高い粘度媒体では、その効果は減少する。SAT水溶液にSAT種結晶を加えることはシンプルで、セル全体の完全結晶化させるための核生成トリガーとしては、完璧な手法である。ただし、デバイス構造とした場合、複雑な機構となり、低コストでこの手段を導入することは難しい。機械的刺激による核生成トリガーの手法は、携帯カイロの商品として使われている。この手法は、指による金属円盤のひずみ、ゆがみによるクラック部分からの結晶放出によるものである。しかし、携帯カイロに似たレベルのデバイスを自動化するには、相対的に大きな機械的力が必要となり、結局大きな電力量が必要となってしまう。

潜熱蓄熱材における上述の核生成の手法を比較したとき、過冷却溶液に、電圧を印加する手法は、小さいデバイス化を可能にすることができ、有利である。電力量の小さい1.5Vの乾電池だけでも、制御可能である。簡素な制御系であり、高い繰り返し特性による100%の核生成結晶化できる信頼性もあるので、電気核生成について調べた。

そこで、大鉢らが研究したSATの電気発核の現象、考察をベースに、より安定して発核現象を繰り返すことができる電気発核セルの作製を目標とし、応用、製品化、実用化に向けて研究を進めてきた。その結果、長期蓄熱（過冷却保持）と長寿命（発核くり返し寿命）の両立、及び発核応答性（瞬間発核）を確保させる性能仕様を見出した。

アノードAg電極にSAT結晶核を埋め込むことにより、発核応答性（瞬間発核）が得られる。また、発核寿命と応答性の両立においては、印加電圧を約1.4~1.8Vで制御することがポイントである。さらに、過冷却保持と寿命の両立においては、結晶核埋め込み時の表面粗さRa値にトレードオフであることがわかり、アノードAg電極のRa値を $0.6 \leq Ra \leq 1.0 \mu\text{m}$ の仕様にするのが重要であることを明らかにした。

上記条件で、アノードAg電極に、SATを埋め込むことにより、安定した電気発核応答性を得ることを見出し、発核応答性、寿命、長期蓄熱を実現できる電気発核デバイスを提唱した。

1.4 フッ素系高分子の結晶化

1.4.1 はじめに

§1 折たたみ鎖結晶と伸びきり鎖結晶の起源

高分子結晶には、折りたたみ鎖結晶（Folded Chain Crystal; FCC）と伸びきり鎖結晶（Extended Chain Crystal; ECC）の二種類の形態がみられる（図1.4）。

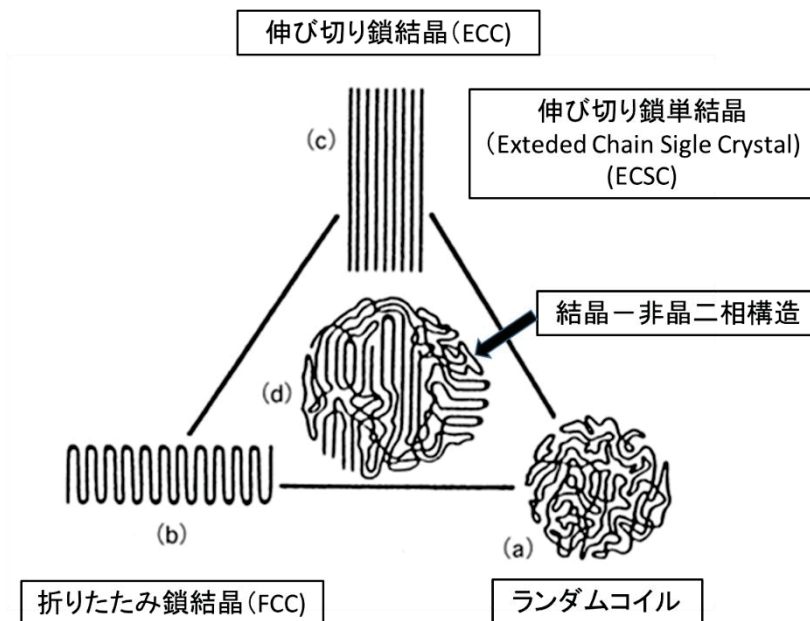


図 1.4 高分子の結晶構造 [15]

FCC は、Keller が 1957 年に発見した[16]。この結晶は、厚さが数百オングストロームの極薄状結晶で、鎖状分子が板面（端面）に垂直に折りたたまれている。ECC の存在は、Wunderlich らによって 1964 年に示された[17]。この結晶は、厚さが数ミクロンもある。熱力学的な見地から考えると、FCC は、極薄状の二次元的な形態をしているため、広い端面による表面自由エネルギーの損失が大きく、不安定な結晶である。一方、ECC は、結晶厚みが十分厚く、三次元的な形態をしているため、安定な結晶である。しかし、高分子結晶において、FCC が普遍的にみられるが、ECC は例外的にしかみられない。「なぜ熱力学的常識に反して、ほとんどの場合、熱力学的に不安定な FCC が生成するのか？」という FCC と ECC の起源に関する疑問があった。

Keller が FCC を発見して以来、ラメラ結晶の成長機構について、Lauritzen-Hoffman 理論[18]をはじめとして多くの研究がなされてきている。しかし、前記の疑問は、FCC 発見以来の謎であった。

§2 伸びきり鎖結晶

Bassett らは、ポリエチレン (Polyethylen; PE) の ECC の生成が、高圧下において新しく出現する結晶相によるものであることを発見した[5]。彼らは X 線法により、この結晶相は、六方晶 (hexagonal) 相であることを明らかにした。そして、彼らは「ECC は、分子鎖がパッキングしている hexagonal 相へと結晶化するとき生成するのに対し、FCC は、分子が互いにきっちりと密に詰まっていた秩序度の高い斜方晶 (orthorhombic) 相へと結晶化するとき生成する」という結晶構造と形態の関連を初めて示唆した[19]。

また、山本らは X 線法によって、PE の hexagonal 結晶内では、分子鎖には、ゴーシュコンフォメーションが含まれ、分子鎖全体にランダムな乱れがあり、分子間の相互作用が非常に弱いということを明らかにした[20]。

§3 ラテラル成長、二次元核の形成、及び二次元核生成律速型

ラテラル成長、二次元核形成、及び二次元核生成律速型に関しては、以下のように、定義される。

最も単純な設定として、結晶の表面が完全に平らな場合を想定した。この上に厚みが格子間隔距離 d に均しい二次元核が 1 個ある場合は多数個生じ(図 1.5)、核と表面とによってつくられるステップに原子が付着し、表面に沿って広がる。これで面が a だけ外へ成長したことになるが、以下、この過程を繰り返して結晶が大きくなる。

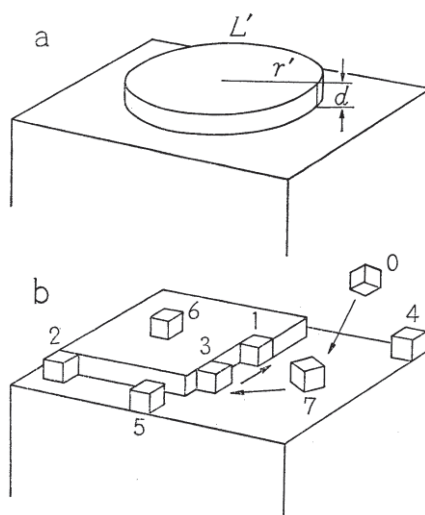


図 1.5 結晶核表面の二次元核の形成

この場合 ステップが一度通過するたびに、それと垂直方向に結晶が成長するので沿面成長(ラテラル成長)という。ただし、一度表面が完成するたびに、新しい面で二次元核の形成が繰り返されなければならないことになる[21]。

例えば、核が形成されると、瞬間的にそれが二次元的に広がって結晶面を形成し、新しい核の形成に時間がかかる、すなわち二次元核形成が律速段階である場合、結晶成長速度の式は、結晶成長は過飽和度に対して指数関数的な関係を持つことになる。

図 1.6 に、代表的な各結晶成長機構(ラフな界面での吸着型成長機構、スムーズな界面での二次元核形成機構、渦巻成長機構)と、成長速度と駆動力の関係式を示す[22]。

なお、スムーズな界面での二次元核形成機構である二次元核成長、その成長速度の式、及び二次元核生成律速型の結晶成長様式は、図 1.6 (b)に相当する。

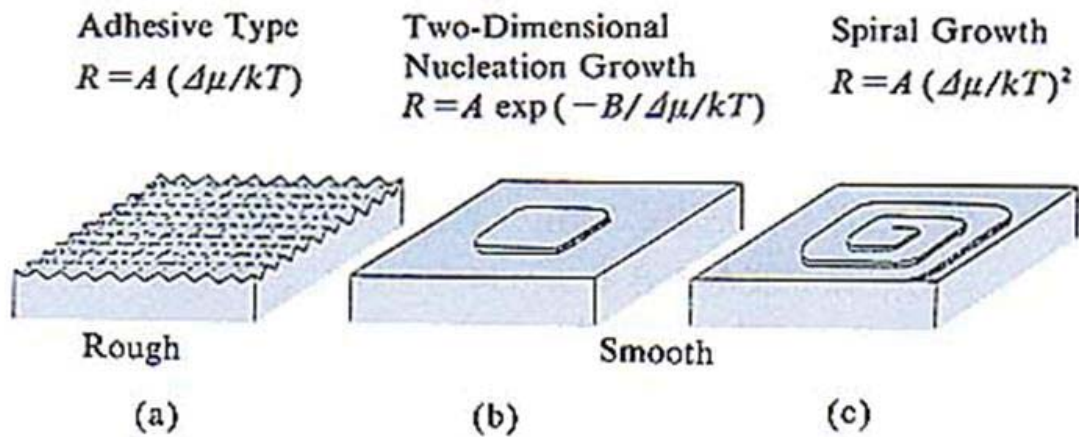


図 1.6 (a)ラフな界面での吸着型成長機構、(b)スムーズな界面での二次元核形成機構、(c)渦巻成長機構の模式図、および成長速度(R)対駆動力($\Delta\mu/kT$)関係

$\Delta\mu$ は固相と液相との科学ポテンシャル差。k: Boltzmann 定数。T: 絶対温度。
駆動力は普通、過冷却度や過飽和度で見積られる。A, B は係数。

§4 伸びきり鎖単結晶

彦坂らは、光学顕微鏡を組み合わせたダイヤモンド窓付きピストンシリンダー型の高圧装置を開発した[23]。その装置を使用することによって、PE を小さい過冷却度 (ΔT) で結晶化したとき伸びきり鎖単結晶 (Extended Chain Single Crystal; ECSC) が生成することを確認した[24-26]。その得られた結晶は、光学顕微鏡的には、葉巻状の形態であった。

この ECSC のラテラル成長は、ラテラル成長速度 $V = V_0 \exp(-C/\Delta T)$ の実験式を示した。ただし V_0 、 C は定数である。この実験式と晶癖がみられたことから、ポリエチレンの ECSC のラテラル成長が、二次元核生成律速型であることが結論された[23]。

§5 滑り拡散理論

彦坂らは、高圧、高温下で融液結晶化したときのPEのECSCの形態と成長を偏光顕微鏡、透過型電子顕微鏡により観察した。その結果、滑り拡散理論を提唱した。

滑り拡散理論；

高分子の結晶成長は、側面成長（ラテラル成長）と厚さ方向の成長（厚化成長）の二つの成長が、カップルしたものである。

厚化成長するためには、分子鎖は、分子鎖軸に沿って滑らなくてはならない。

厚化成長の存在は、分子鎖が滑り動いてできたものである。

ここから予測される結果は；

分子が滑り易い hexagonal 相（六方晶）への結晶化では、厚化成長は容易であるため、伸びきり鎖結晶（Extended Chain Crystal; ECC）が生成する。

分子鎖が滑り難い orthorohmbic 相（斜方晶）への結晶化では、厚化成長は困難であるため、折りたたみ鎖結晶（Folded Chain Crystal; FCC）が生成する。

図 1.7 に彦坂らの滑り拡散理論を示す[27, 28]。

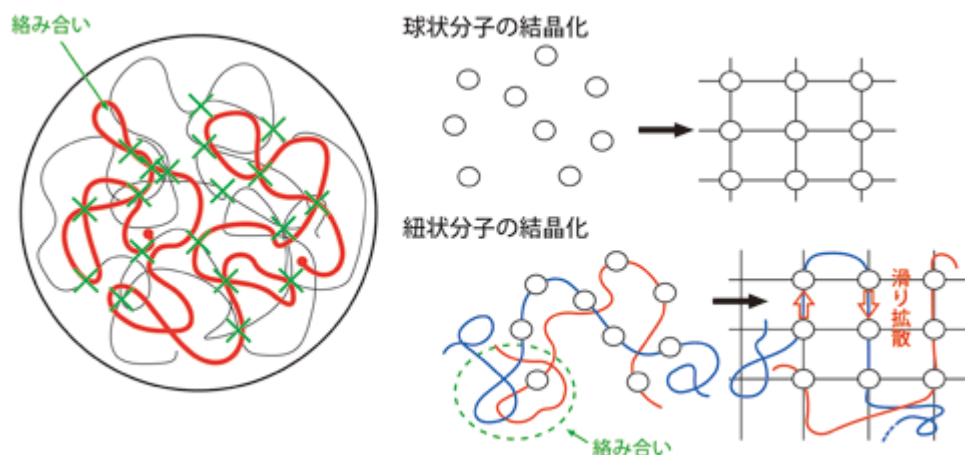


図 1.7 高分子の滑り拡散理論 [29]

低分子と長い分子（高分子）のそれぞれの結晶化プロセスを比較して考えると、低分子のときには、1個1個の分子がばらばらに付着成長していく。これに対して長い鎖状の高分子の場合は、構造形成過程において、ずるずると分子が滑り動いていかなければならない。つまり高分子が長い鎖状であり、分子鎖間の原子の配列を変えられないというトポロジカルな本性を取り入れたのが、滑り拡散理論である。滑り拡散は、「分子が滑り易い hexagonal 相での結晶化では、厚化成長は容易であるため、ECC が生成する。一方、分子鎖が滑り難い orthorohmbic 相での結晶化では、厚化成長は困難であるため、FCC が生成する」ことを、よく説明することができる。

また、滑り拡散理論の予測を検証するために、PE 以外の高分子（例えば、トランス 1,4-ポリブタジエン (polytrans 1,4 butadien; 1,4-PTBD)、ポリクロロトリフルオロエチレン (polychloro trifluoroethylene; PCTFE) [30, 31]) を hexagonal 相内で結晶化させた結果、ECSC が生成し、その予測は立証されてきた。

融液結晶化において、ECSC は分子鎖が動き易い hexagonal 相で結晶化する場合にしか得られないことがわかる。

このように、滑り拡散理論を取り入れることにより、高分子の結晶化機構を明らかにし、いろいろな高分子の構造形成機構を解明することは、それぞれの高分子の持っている特性を引き出していくために重要である。

§6 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶

彦坂らは、強誘電体高分子であるフッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体 (vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers; P(VDF/TrFE)) の融液結晶化を行った。なお、(PVDF/TrFE) の T_c 、及び T_m の VDF モル分率依存性について、図 1.8 に示した。先に PE の hexagonal 相では、分子鎖がルーズにパッキングされている [19, 20] と述べたように、P(VDF/TrFE) の常誘電相 (hexagonal) 相でも、分子鎖が非常に動き易い構造になっている。このような相での分子鎖がこのような状態にあるとき、分子鎖間の相互作用が弱く滑り拡散が容易であると、考えられる。そこで、P(VDF/TrFE) の hexagonal 相内での結晶化で PE と同様に ECSC の生成が期待できる。

この強誘電性高分子は、圧電性を示し、この圧電特性と結晶の形態、構造は非常に関係があることがわかっている。

従って、この結晶形態や成長機構について明らかにすることは、重要である。また、構造を制御することによって、より優れた圧電性、耐熱性を示す強誘電性高分子を開発することも重要である。

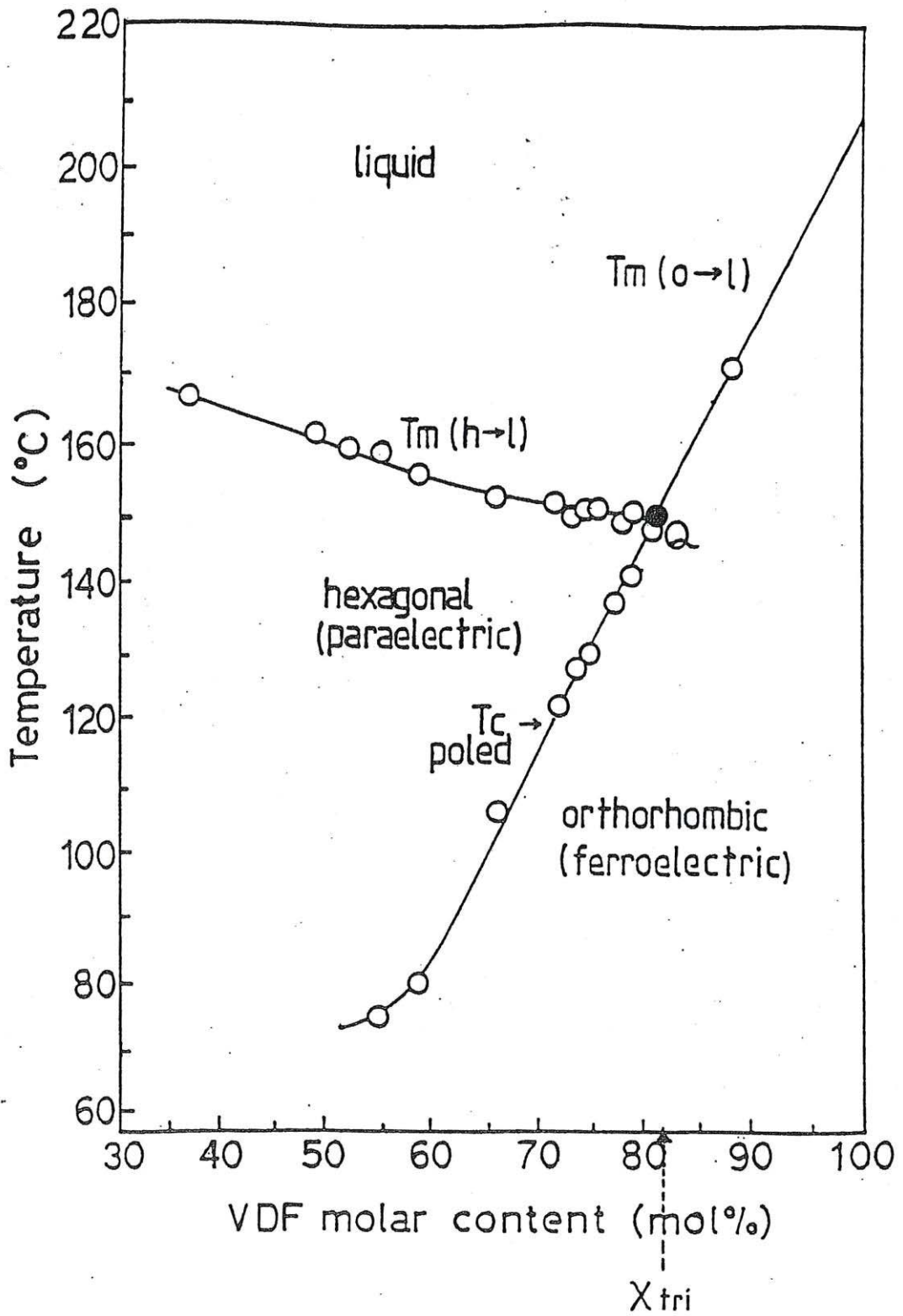


図 1.8 P(VDF/TrFE)の T_c 及び T_m の VDF モル分率依存性

VDF モル分率 0.82 (融点が約 150°C) 以下では、hexagonal 相が出現する。一方、VDF モル分率が 0.82 以上では、orthorhombic 相が出現する。従って VDF モル分率 0.82 は、三相の三重点 (Q) である[32, 33]。hexagonal 相は、キュリー点より高い温度で出現するため、高温相、中間相、またはメゾ phase と呼ばれる。

Lovinger ら、そして田代らは、X 線法[34-40]や IR 測定[37-39]などによって、hexagonal 相において TG、 $T\bar{G}$ 、 T_3G 、 $T_3\bar{G}$ のランダムな構造になっていることを示した。このことは、この共重合体では、hexagonal 相において、分子鎖のパッキングがルーズで非常に分子鎖が動き易いことを示している。従って hexagonal 相は、PE の hexagonal 相[19, 20]にならって、回転相、または mobile 相とも呼ばれる。

松重らは、PVDF の高圧結晶化において、ECC の生成を確認した。[40, 41] ラメラ厚は、 $0.2\mu\text{m}$ であった。PE の ECC の厚さは、数 μm である。従って、高圧下で結晶化された PVDF は、PE の ECSC と比較すると、十分厚いとは言えない。 β 型の ECSC は高融点 (207°C) であり、FCC より 17°C も高かった[40]。

また、大東らは 1.9kb から 5kb への圧力クエンチによる融点から 270°C の結晶化によって、 $0.2\mu\text{m}$ の β 型ラメラが生成することを示した。ここで得られた β 型フィルムは、強い圧電性を示した[42]。

大東らは、VDF モル分率 0.65~0.82 の P(VDF/TrFE) を融点直下で熱処理したとき、ラメラの厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ であり、結晶化度が 90% 以上であることを示した。また、その厚いラメラの生成は、0.27~0.3 という高い電気機械結合定数を与えた[32, 43]。大東らは、バルク状結晶を hexagonal 相内で熱処理したとき、フィルム内に大きいバルク状単結晶が生成していることを確認した。この事実は、hexagonal 相内で鎖軸方向に沿って、分子鎖が動き易く、分子鎖方向に沿っての分子鎖の拡散によって成長していることを示唆した[44]。

大東らは、高い VDF モル分率 0.82~0.90 の P(VDF/TrFE) が常圧で結晶化されたときでさえ、 $0.1\mu\text{m}$ の厚いラメラが生成することを示した。これは、これらの共重合体を熱処理することにより rotational 相が出現し、厚いラメラが生成した。

つまり、ポリエチレンの圧力と温度相図 (図 1.9) [45-49] の三重点以下にみられるような準安定な hexagonal 相が出現していることを示している[50]。この事に関しては、第 5 章で述べる。

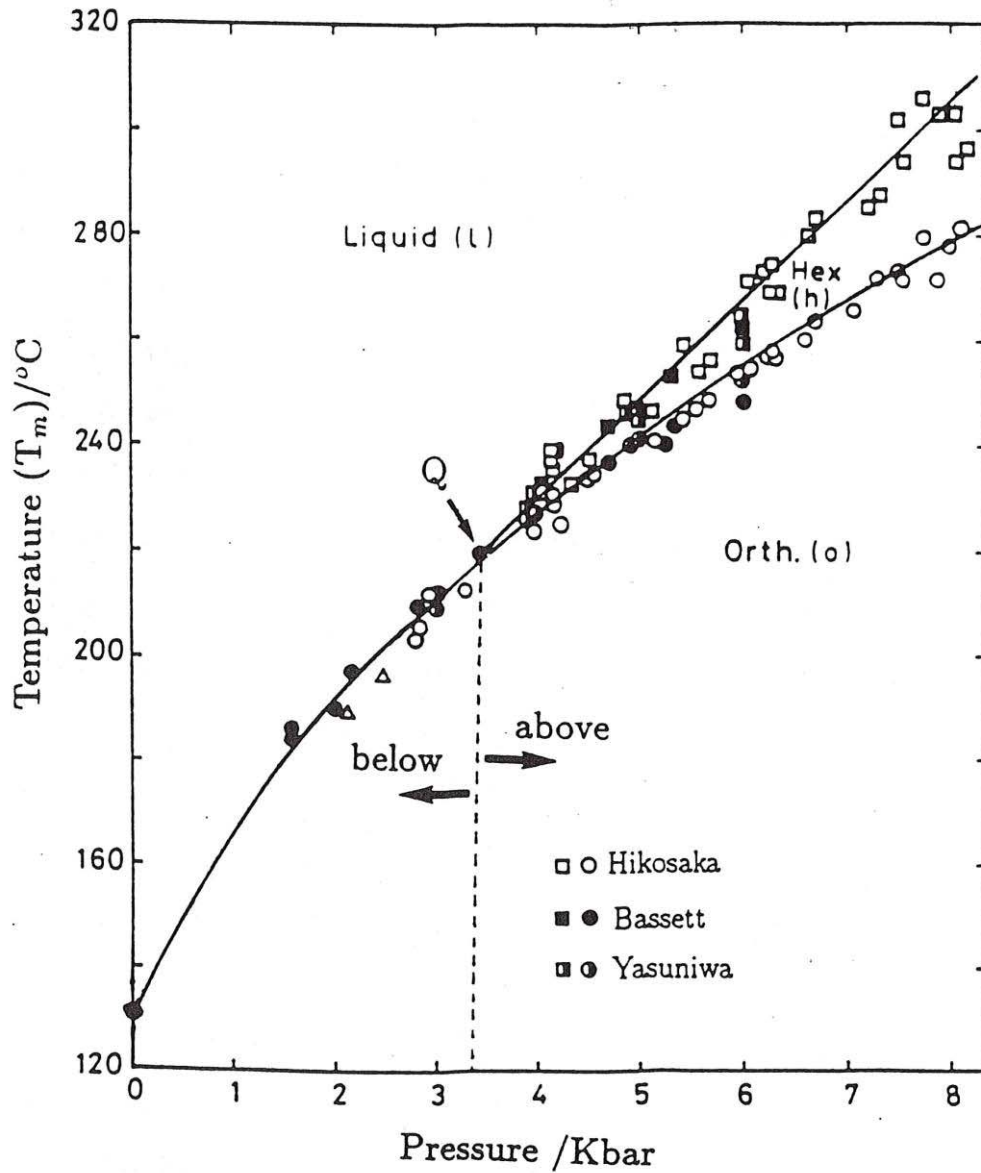


図 1.9 PE の圧力-温度相図

大東らは、hexagonal 相において、鎖軸に沿って、分子鎖が、非常に mobile (流動性が高い) であるという証拠を示した [51]。彼らは、AT-cut 水晶振動子に P(VDF/TrFE) の延伸フィルムを貼り合わせるにより、この共重合体の相転移挙動を調べた。その結果、hexagonal 相内では、分子鎖は、分子鎖方向に沿って、液体のようであるが、分子鎖方向に垂直な方向では、液晶のような挙動をしていることも明らかにした [51]。この実験結果は、滑り拡散理論を支持するものである。

以上述べてきた PVDF と P(VDF/TrFE)の厚いラメラ結晶の生成は、高い電気機械結合定数値を示し、高い融点を示した。これらの事実は、理想的な物理的性質を持つ強誘電性高分子を得るためには、厚い伸びきり鎖結晶の生成が、重要であることを示している。高分子の成長機構を解明することによって、構造を制御し、厚い単結晶を育成することは、圧電性の向上、高温でも圧電性を失わない材料開発、耐熱性の向上において、非常に重要であることを示している。

しかし、以上に述べてきた PVDF と P(VDF/TrFE)のラメラの厚さは、 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の厚さであり、PE の ECSC や ECC の厚さと比較すると、まだ十分厚いとは言えなかった。

§7 伸びきり鎖単結晶の生成における準安定な hexagonal 相の役割

PE は、圧力-温度相図からもわかるように、orthorhombic 相、hexagonal 相（高圧相）と液相の三相があり、この三相が共存する点が三重点である。彦坂らは PE の場合、三重点付近における orthorhombic 相が安定な領域でも、結晶化の場合では、準安定な hexagonal 相が優先的に出現し、厚い ECSC が生成することを示した [26]。これは、いわゆる Ostwald's step rule [52-54]の典型的な一例である。また、準安定な hexagonal 相が orthorhombic 相へと転移すると同時に、その伸びきり鎖単結晶の成長が、停止することを実験的に示した [26, 55]。このような PE の実験事実から、VDF モル分率が 0.82 以上の P(VDF/TrFE)の融点直下での結晶化の場合、orthorhombic 相が安定であるにもかかわらず、準安定な hexagonal 相が過渡的に出現することが期待できる。従って、PE のように準安定な hexagonal 相内において、ECC が生成することが期待される。VDF モル分率が 0.82 以上の結晶化において、orthorhombic 相が安定な領域でも、準安定な hexagonal 相が過渡的に出現し、ECSC が生成することを確認できるならば、滑り拡散の役割の重要性が、この物質についても確認できることになり、滑り拡散理論の普遍性の検証となるであろう。

§8 従来の成長機構の理論との比較

最後に滑り拡散 [25, 26] と、従来の理論との比較検討について述べる。

Lauritzen-Hoffman 理論 [18] は、FCC のラメラ厚の結晶化温度依存性や、沿面成長速度の結晶化温度依存性を明らかにし、実験事実をよく説明できるため、広く受け入れられてきた。しかし、折りたたみを事実として受け止め、折りたたみ周期を一定、つまり「結晶の厚さは、成長によって増大せずに常に一定である」という不自然な仮定から、この理論は出発している。従って、この理論は「何故、折りたたみ構造が生成するのか」を明らかにすることができなかった。つまり、熱力学的な立場から言うと、時間経過にともない、単結晶は厚くなり、熱力学的に安定な三次元的な構造をとるはずであるのに、「何故、結晶厚が成長によって増大しないと仮定できるのか？」という反論に、答えられなかったのである。また、彼らの理論の仮定の必然的結果として、過冷却度が大きくなると、ラメラ厚が無限大発散してしまうという問題が発生した。この問題を回避するために Hoffman [56] や Point [57] によって、回

避する理論が報告されたが、Lauritzen-Hoffman 理論における仮定の不自然さは、本質的には残されたままであった。また、Sadler[58]は、エントロピー律速型の成長機構の理論を提案したが、沿面成長が核生成律速型であるという実験事実を説明できないという問題があった。

1.4.2 本研究の目的

彦坂らは PE、PCTFE、1,4-PTBD などの高分子について、滑り拡散理論の予測を検証してきた。滑り拡散理論によって、高分子の成長機構を解明し、滑り拡散の予測をいろいろな高分子について検証し、普遍性を明らかにしていくことは重要な課題である。

本研究の目的は、PE とは違って、常圧下で安定、または準安定な hexagonal 相が出現する強誘電性高分子である P(VDF/TrFE)を用いて、hexagonal 相内で、融液結晶化を行い、ECSC が生成することを示し、滑り拡散理論がこの物質について有効であることを明らかにすることである。この物質は、圧電性を示す高分子である。圧電性と結晶形態などの高次構造は互いに、非常に関係している。従って、形態と結晶成長機構を明らかにすることは、構造制御によって P(VDF/TrFE)の厚い単結晶を育成し、圧電性を向上させ、高温でも圧電性を失わない耐熱性材料を開発するために、非常に重要である。

本研究の目的を具体的に、以下に述べる。

VDF モル分率が 0.82 以下の P(VDF/TrFE)の hexagonal 相での融液結晶化により、滑り拡散の予測を実証する。

VDF モル分率が 0.82 以下の P(VDF/TrFE)の ECSC の成長速度を測定し、結晶成長の機構を明らかにする。

VDF モル分率が 0.82 以上の P(VDF/TrFE)の融点近くの結晶化を直接観測しその形式を明らかにする。

参考文献

- [1] International Energy Agency, 2017; Energy Technology Perspectives 2017 (IEA Publications), Chapter; Executive summary p.9. <https://webstore.iea.org/energy-technology-perspectives-2017>.
- [2] B.Zalba, J.M.Marin, L.F.Cabeza, H.Mehling, Review on the thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 251-283.
- [3] A.Gil, M.Medrano, I.Martorell, A.Lázaro, P.Dolado, B.Zalba, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part1-concepts, materials and modellization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 31–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.03>.
- [4] E.Oro, A.de Gracia, A.Castell, M.M.Farid, L.F.Cabeza, Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications, *Appl. Energy* 99 (2012) 513–533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.058>.
- [5] N.R.Jankowski, P.F.McCluskey, A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering, *Appl. Energy*, 113 (C) (2014) 1525-1561. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913006612>.
- [6] J.Guion, M.Teisseire, Nucleation of SAT in thermal heat storage Cycles, *Sol. Energy* 46 (1991) 97-100.
- [7] Z.Ma, H.Bao, A.P.Roskilly, Study on solidification process of SAT for seasonal solar thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 99-107.
- [8] M.Kenizarin, K.Mahkamov, Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 145 (2016) 255-286.
- [9] A.Safari, R.Saidur, F.A.Sulaiman, Y.X.JoeDong, A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2017) 905-919.
- [10] N.Xie, Z.Huang, Z.Luo, X.Gao, Y.Fang, Z.Zhang, Inorganic Salt Hydrate for Thermal Energy Storage, *Appl. Sci.* 7 (2017) 1317.
- [11] T.Ohachi, M.Hamanaka, H.Kanda, 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.
- [12] S.Hirano, Japanese patent P4296273 (2009).
- [13] E.Miyasaka, S.Ebihara, I.Hirasawa, Investigation of primary nucleation phenomena of acetylsalicylic acid crystals induced by ultrasonic irradiation-ultrasonic energy needed to activate primary nucleation, *J. Cryst. Growth* 295 (2006) 97-101.
- [14] K.Seo, S.Suzuki, T.Kinoshita, I.Hirasawa, Effect of ultrasonic irradiation on the cryatallization of SAT utilized as heat storage material, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 1013-1016.
- [15] <http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp/%E8%AC%9B%E7%BE%A9%E8%B3%87%E6%96%99/%E5%88%86%E5%AD%90%E9%9B%86%E5%90%88%E8%AB%96/bunshi044.pdf>
- [16] A.Keller, *Phill. Mag.* 2 (1957) 1171.

- [17] B.Wunderlich and Y.Arakawa, J. Polym. Sci. A2 (1964) 3697.
- [18] J.I.Lauritzen Jr., J.D.Hoffman, J. Res. N. B. S. 64A (1960) 73.
- [19] D.C.Bassett, S.Block, G.Piermarni, J. Appl. Phys. 45 (1974) 4146.
- [20] T.Yamamoto, H.Miyaji, K.Asai, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1891.
- [21] 植田夏, 結晶成長の基礎知識, 色材 43 (1970) 612.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/shikizai1937/43/12/43_612/pdf/-char/ja
- [22] 砂川一郎, 結晶成長学の発展
https://www.jps.or.jp/books/50thkinen/50th_04/003.html
- [23] M.Hikosaka, T.Seto, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L332.
- [24] M.Hikosaka, S.Tamaki, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 638.
- [25] M.Hikosaka, T.Seto, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 956.
- [26] M.Hikosaka, S.Rastogi, A.Keller, H.Kawabata, J. Macromol. Sci. Phys. B31(1992)87.
- [27] M.Hikosaka, Polymer 28 (1987) 1257.
- [28] M.Hikosaka, Polymer 31 (1990) 458.
- [29] 広島大学・彦坂正道／岡田聖香
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_53/
- [30] M.Hikosaka, T.Kasahara, S.Rastogi, A.Keller, H.Kawabata, T.Komazawa, ACS (Miami, 1989)
 Vol.30, No.2, p307. 143)
- [31] T.Kasahara, M.Hikosaka, S.Rastogi, A.Keller, H.Kawabata, T.Komazawa, Polm. Prep. Jpn. 30
 (1989) 307.
- [32] K.Koga, H.Ohigashi, J. Appl. Phys. 59 (1986) 2142.
- [33] K.Koga, N.Nakano, T.Hattori, H.Ohigashi, J. Appl. Phys. 67 (1990) 965.
- [34] A.J.Lovinger, T.Furukawa, G.T.Davis, M.G.Broadhurst, Polymer 22 (1981) 1312.
- [35] K.Tashiro, K.Takano, Y.Chatani, K.Kobayashi, H.Tadokoro, Polymer 22 (1981) 1312.
- [36] A.J.Lovinger, T.Furukawa, G.T.Davis, M.G.Broadhurst, Polymer 24 (1983) 1233.
- [37] K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro, Polymer 25 (1984) 195.
- [38] K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.tadokoro, Ferroelectrics 57 (1984) 297.
- [39] K.Tashiro, M.Kobayashi, Phase transition, 18 (1989) 213.
- [40] K.Matsushige, T.Takemura, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 16 (1978) 921.
- [41] K.Matsushige, T.Takemura, J. Cryst. Growth 48 (1980) 343.
- [42] H.Ohigashi, T.Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1612.
- [43] H.Ohigashi, K.Koga, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L445.
- [44] H.Ohigashi, S.Akama, K.Koga, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 2144.
- [45] M.Yasniwa, R.Enoshita, T.Takemura, Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1421.
- [46] M.Hikosaka, S.Minomura, T.Seto, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1763.
- [47] D.C.Bassett, B.A.Khalifa, B.Turner, Nature 239 (1972) 106.

- [48] D.C.Bassett, B.A.Khalifa, B.Turner, Nature 240 (1972) 146.
- [49] M.Hikosaka, K.Tsukijima, S.Rastogi, A.Keller, Polymer 33 (1992) 2502.
- [50] H.Ohigashi, T.Wanabe, G.R.Li, T.Hattori, S.Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 111.
- [51] H.Ohigashi, T.Saijyo, 4th SPSJ International Polymer Conference (Yokohama, 1992) p363.
- [52] 黒田登志雄著 ライブラリ物理の世界 3 結晶は生きている(その成長と形の変化のしくみ)
サイエンス社、1984 第2章 p.75
- [53] W.Ostwald, Z. Physik. Chem. 22 (1897) 286.
- [54] I.N.Stranski, D.Totomanov, Z. Physik. Chem. 163 (1933) 399.
- [55] S.Rastogi, M.Hikosaka, H.Kawabata, A.Keller, Macromolecules 24 (1991) 6384.
- [56] J.D.Hoffman, Polymer 24 (1983) 3.
- [57] J.J.Point, Macromolecules 12 (1979) 770.
- [58] D.M.Sadler, Nature 326 (1987) 174.

図 1.3 の出典

EV;

https://www.google.co.jp/search?biw=883&bih=536&tbm=isch&sa=1&ei=27MiXeD-NNyWr7wPubi8mAc&q=EV&oq=EV&gs_l=img.3..014j0i4l6.94127.95724..98920...0.0..0.242.814.0j2j2.....0....1..gws-wiz-img.....0.V5DLAz_pEuE#imgrc=cJvdXLYK4wfzSM:&spf=1562555465397

蓄電池;

https://www.google.co.jp/search?biw=883&bih=536&tbm=isch&sa=1&ei=SbQiXe35GtePr7wPttCaニAw&q=EV%E9%9B%BB%E6%B1%A0&oq=EV%E9%9B%BB%E6%B1%A0&gs_l=img.3..0j0i24l9.81685.83584..84127...0.0..0.233.1451.0j1j6.....0....1..gws-wiz-img.....0i4j0i4i24.ZzMAmr8LgUo#imgrc=_&spf=1562555567516

MFP;

https://www.google.co.jp/search?biw=883&bih=536&tbm=isch&sa=1&ei=XrMiXY-nE8CXr7wPv8KxoAs&q=MFP&oq=MFP&gs_l=img.3..0110.104153.123699..124395...1.0..0.244.2540.0j4j8.....0....1..gws-wiz-img.....0..0i4.FTLy_8OV53o#imgrc=wmog69jcyhzxQM:&spf=1562555365634

エアコン ;

https://www.google.co.jp/search?q=%E3%82%A8%E3%82%A2%E3%82%B3%E3%83%B3&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiy6L3qq6TjAhUX7bwKHXbJCCEQ_AUIEigD&biw=883&bih=536#imgrc=w9tCRqim16b_nM:&spf=1562555230274

Nomenclature

h: hour

min: minutes

P: sandpaper rule

PCM: Phase Change Material

pH: potential hydrogen

Ra: surface of roughness (μm)

s: second

SAT: Sodium Acetate Trihydrate

SEM: Scanning Electron Microscopy

Tin: induction time (min, s)

Tre: retention time (h)

ΔT : degree of supercooling ($^{\circ}\text{C}$)

V: direct-current voltage (V)

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

Nomenclature

A: Surface area (m^2)

AC: alternating current

C(T): Concentration of supersaturated solution (m^{-3})

Ce(T): Concentration of saturated solution (m^{-3})

DC: direct current

DLS: Dynamic Light Scattering

fN: femtonewton

h: hour

ICP: Inductivity coupled plasma optical emission spectrometry

INDs: ion-network domains

k: Boltzmann constant (J/K)

M: Molecular weight (g/mol)

n: Number of molecules

N_A : Avogadro's number (mol^{-1})

Nano-ZS: Zetasizer Nano series

pH: potential hydrogen

Ra: surface of roughness (μm)

s: second

S: Supersaturation ratio

SA: Sodium Acetate

SAT: Sodium Acetate Trihydrate

SEM: Scanning Electron Microscopy

T: Solution temperature (K)

V: voltage (V)

V_0 : Volume (m^3)

ΔW (n): Work (J)

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

XRD: X-ray diffraction

β : Numerical factor (form factor)

γ : Surface free energy (J/m^2)

ΔT : degree of supercooling ($^{\circ}\text{C}$)

$\Delta\mu$: Driving force of crystallization (J)

σ : Density (g/m^3)

第2章

電気発核による過冷却水溶液からの酢酸ナトリウム三水和物の結晶化における電極仕様と電圧条件の最適化

2.1 はじめに

第1章で述べたように、過冷却液体の結晶化によって熱エネルギーを得ることができる。室温付近で安定な過冷却液体を保持し、電気核生成によって結晶化できれば、時間シフトや空間シフトを実現する蓄熱材として用いることができる。既に、過冷却液体での電気核生成に関しては、いくつかの報告がある。最初の報告として、サリチル酸フェニル (phenyl 2-hydroxybenzoate、融点 42 °C) の過冷却液体についての電気核生成に関する報告等があげられる [1-4]。Cisse, Bolling は、20 °Cでの過冷却液体に、各種の電極を用いて電圧を印加し、結晶化を検討した。その結果、電圧を印加した場合に結晶化がおり、electro-nucleationであることを明らかにした [1]。この現象に対して、Yost は統計的な評価を行った [2]。また、Sousa らは、カーボンマイクロ電極を使用して銀電極での電気核生成に関する評価を行った [3]。さらに、Pitter らは氷における電気核生成の研究を行った [4]。また、THF (tetrahydrofuran) 水和物の過冷却液体に対して 92%の多孔性を持つアルミフォームを電極として使用し、結晶生成に成功した Bahadur らによる研究報告も、あげられる [5]。

大鉢らは、酢酸ナトリウム水溶液の過冷却液体に対して、電気核生成 (電気発核) に及ぼす電極表面状態の物性の影響について調べた [6, 7]。彼らは Cu-アマルガム、Ag 電極を使うことによって、電気核生成の機構について研究し、過冷却状態の酢酸ナトリウム水溶液において、それら電極は、正負極の両極性を持つことを示した。また、電気核生成の待ち時間 (電氣的な刺激を与えてから結晶が生成するまでの時間) についても言及していて、例えば NaOH の添加によって待ち時間が短くなることが報告されている [6, 7]。電気核生成の待ち時間は、電気刺激により、SAT の核生成を起こす過程のパラメータとして、学術的にも応用面でも重要である [6, 7]。しかし、電気核生成セルの最適な電圧の範囲、セルの Ag 電極の仕様、等の電気核生成を再現する他のパラメータはこれらの論文では報告されていない。大鉢らは、Ag 電極を用いる電気核生成の機構を、電圧を印加したとき、Ag イオンの溶出により電極界面の電場が増加して核生成を促進すると報告しており、これが Kashchiev の理論 [8] に矛盾しないとしている。

大鉢らの結果 [6, 7] に基づき、蓄熱デバイスの商品化にねらいをつけて、詳細に電気核生成 (電気発核、または発核) について調べた。過冷却潜熱蓄熱材の発核の瞬時応答性、繰り返し特性、過冷却安定性の制御技術は、実用化の上で重要である [9-12]。従って、以下の発核の目標を取り入れた。蓄熱デバイスの寿命目標は、10 年とした。もし、デ

バイスを1日に10回使用したならば、36500サイクルを超える必要性があることになる。しかし、この回数は、この種のデバイスにおいて過度であると考え、30000サイクルを目標にした。そこで、室温で過冷却液体状態を24時間以上保持し、30000サイクルにおいて、5秒以下の短い発核待ち時間を必要な条件とした。上記のように現実的目標を立て、発核繰り返し寿命の、より確かで信頼できる方法を探った。

本章では、発核を制御する新しい技術、つまり酢酸ナトリウム蓄熱システムの上記に示したパフォーマンスを安定、かつ持続するためのAgアノードにSATを埋め込む手法、電圧制御条件、Ag電極の仕様について述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 パラメータ

潜熱蓄熱デバイスとして、発核セルの能力を示すパラメータを、以下のように示した。

過冷却度 (ΔT) ($^{\circ}\text{C}$) : 潜熱蓄熱材の融点と過冷却状態の温度の差。

発核待ち時間 (min, s) : SAT 過冷却液体に電圧を印加し、核生成が開始し、発熱するまでの間。

過冷却保持時間 (h) : SAT が過冷却液体の状態で、過冷却保持時間は、SAT の自然発核なし (発熱なし) で、そのデバイスが貯蔵を維持する時間。

潜熱蓄熱材を使う蓄熱デバイスの望ましい特性は、大きい ΔT で、短い発核待ち時間で、過冷却保持時間が長いことである。それに加えて、これらのパラメータが、繰り返し使用しても変化しないことが望ましい。

以下に、電極の表面解析に関する追加のパラメータを示した。

表面粗さ (R_a) (μm) : 小さいSAT結晶が、電極表面の溝に形成されていることを予測し、表面粗さはSAT結晶のサイズを決定していると考えた。結晶サイズは、結晶が成長しやすいかどうかに関係する。

電極溶出量 (g) : 一般的に、電圧が電解質における限界をはるかに越えた時、つまり電極電圧印加により溶出する。電極溶出量は、電極と溶液濃度から放出された金属イオン量に比例する。

セル電流 (mA) : セルを通電する電流値は、電圧印加時、セルの実際の作動時間を示すとともに、電極溶出反応時間の実際の長さを示す。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定による表面状態 : SEM の直接観察により、電極表面の溝の存在と、そのサイズ状況を調べた。

XPS 測定 (XPS) 測定による表面状態 : 電極の表面状態を、XPS による直接手法によって解析した。

2.2.2 実験の準備

酢酸ナトリウム過冷却水溶液は、500g の SAT（純度 $\geq 99\%$ 、シグマアルドリッチ(株)）に、イオン交換水 50g を加え、溶解させるために、70°C で湯せんし（54wt%、58°C の融点）、作製した。作製した水溶液は、室温でも安定である。

Ag アノードの 2 種類は、直径 2mm の Ag 棒で作製された（純度 99.99%、田中貴金属工業(株)）。

タイプ 1：オリジナルの Ag アノードは、P80 のサンドペーパーで研磨された。タイプ 2：SAT 結晶粉末を電極の中へ SAT を埋め込むために、Ag 棒の表面上にまぶし、P80、P320、P1200、P2000 の細かいものから粗いものも含んだサンドペーパーで研磨した。余分な SAT は、70°C、2hour で電極を水に浸し、湯せんすることにより除去した(図 2.1)。

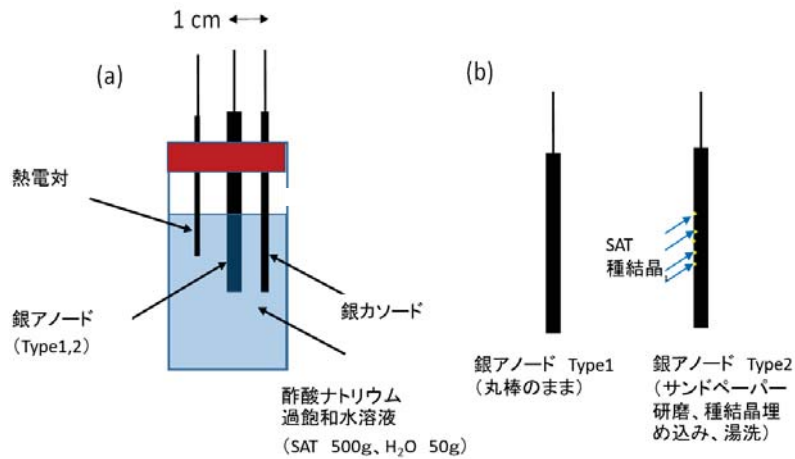


図 2.1 発核実験の電極 (a)電極構成 (略図)、(b)電極 Type1, Type 2

補足として、アノード作製手順を図 2.2 に示した。紙やすりで傷をつけて、その後 SAT 結晶を刷り込む。このまま、表面に SAT が大きく残留している状態の電極を用いようとすると、過冷却液体につけた瞬間に発核する。SAT 結晶が付着した電極を湯洗浄してから使用すると、一部の SAT 結晶が流出する。よって、この電極は過冷却液体に浸しただけでは発核せず、これに電圧を印加することで発核する。この場合、図 2.2 のとおり、一部の結晶が表面の孔部分等に残るものと考えている。

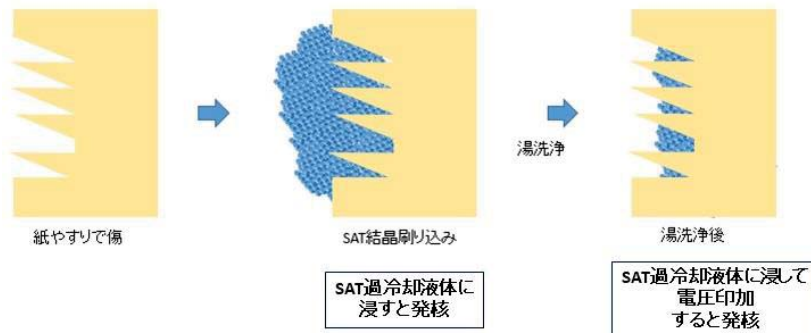


図 2.2 アノードの作製手順

表 2.1 に実験に用いた電極、実験条件を示した。

表 2.1 実験条件、及び電極

Anode	Tsc (°C)	Applied (V)	Measured parameters	Remark
Type1	18	1.5–2.0	Induction time	
	28			
	38			
	48			
Type2	18	0.6–2.0	Induction time	
	28			
	38			
	48			
Type2	18	1.6	Induction time	Versus concentration of aqueous solution
	28			
	38			
	48			
Type2	0 (70°C)	1.6	Current	
		1.8		
		2.0		
Type2	0 (70°C) ⇔33	1.6	Induction time	Pulse cycle test
		1.8		
		2.0		
Type2	0 (70°C)	1.6	Ag elution	Pulse cycle test
		1.8		
		2.0		
Type2	0 (70°C) ⇔33	2.0	Induction time	Versus roughness (Ra)
			(Pulse cycle)	
Type2	43	Not applied	Retention time	Versus roughness (Ra)

電極は、ゴム栓に挿入した。54wt%の酢酸ナトリウム水溶液を 13.5ml のバイアル缶に注ぎ、図 2.3 に示されるように、ゴム栓に装着された Ag 電極はバイアル缶に挿入された。

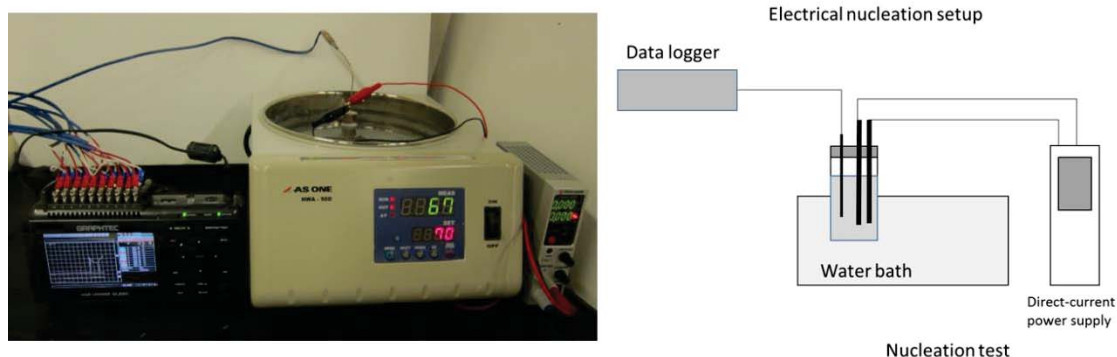


図 2.3 発核実験装置

アノードとカソードの距離は、約 1cm。電極が溶液に浸漬している面積は、約 3cm。溶液に浸漬している電極の表面積は、約 2.0cm²。ゴム栓は、テーピングすることにより、固定した。

電極に電圧を印加するために、直流電源 (P4K6-4、松定プレジジョン (株)) を用いた。電圧が印加されたとき、発核は Ag 電極で始まり、過冷却状態の酢酸ナトリウム水溶液は固化し、発熱する。これらの実験に使用された Ag アノードは、そのままの Ag 棒 (タイプ 1)、SAT 結晶が埋め込まれた Ag 丸棒 (タイプ 2) で、各々の Ag アノードは、表 2.1 のように示される。

54wt%の酢酸ナトリウムの融点は 58°C なので、70°C のウォーターバスでセルを湯せんし、その後、過冷却状態にするため冷却する。ウォーターバス (ヤマト科学 (株)) を用いて温度制御し、10°C、20°C、30°C、40°C の各々の温度で発核待ち時間を測定した。溶液の融点と過冷却状態の温度差で定義される過冷却度 ΔT は、それぞれ 48°C、38°C、28°C、18°C になる。加えて、各々の冷却温度において、直流電圧 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0V を印加して、発核待ち時間を測定した。

ポテンショスタット (HZ-3000、北斗電工 (株)) を使い、Ag アノード (タイプ 2) セルを、70°C のウォーターバスで湯せんし、その電流挙動を調べた。その電流挙動を、1.6、1.8、2.0V の直流電圧下において、60 秒間測定した。

繰り返し寿命試験に、タイプ 2 の Ag アノードを用いた。発核の繰り返し寿命試験は、70°C のウォーターバス下でのセルのパルスサイクル試験を導入することにより行われた。なお発核の過程は除外し、寿命に影響を与える因子である Ag イオンの溶出のみ評価することとした。パルスサイクル試験状態と、温度とパルスサイクルの順序を図 2.4 に示した。

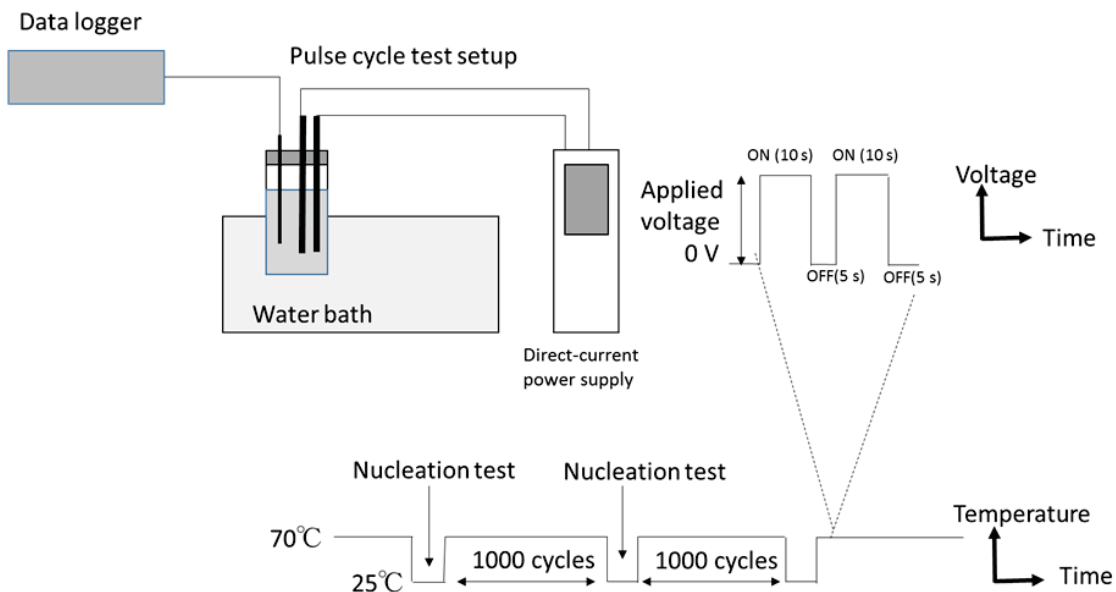


図 2.4 パルスサイクル試験装置、及び温度とパルスサイクルのシーケンス

矩形波で、電圧は 1.6、1.8、2.0V とした。電圧源には、直流電源を用いた。1000 サイクル毎に 25°C の過冷却状態で、所定の直流電圧において、発核待ち時間を 3 回測定した。その平均を、発核待ち時間の正式な値とした。なお、パルスサイクルは、30000 サイクルまで行った。

Ag アノードの表面を、SEM (SU8020、日立ハイテクノロジー (株)) を用いて観察した。

タイプ 2 の Ag アノードは、これらの実験で用いた。パルスサイクル試験の順序は図 2.4 に示される、発核の制御は矩形波で、1.6、1.8、2.0V において、0、1000、2000、5000、10000 サイクルごとに行われた。アノードからの Ag 溶出量は、各々の試験前後のアノードの重量を測定し、調べた。

Ag アノード表面を XPS (Quantum-2000、PHI (株)) を用いて、厚み 0.2mm、面積 200mm² で長方形の Ag 板を、解析した。Ag 板電極も、Ag 棒同様、タイプ 1 とタイプ 2 は、同じ方法で作製した。タイプ 2 のアノードにおいては矩形波を用い、1.6V と 2.0V で、10000 回のパルスサイクル試験を行った。

表面粗さ、つまり Ag アノードの Ra 値の測定を、表面粗さ測定装置 (フォームタリサーフ、PGI800 (TAYLOR HOBSON) AMETEK (株)) を用い、5mm スキャンで行った。

54wt% の酢酸ナトリウム水溶液を 70°C、2 時間で溶解した後、そのセルを、ウォーターバス (ヤマト科学 (株)) を用い、15°C で温度維持した。セル内の水溶液の温度を、K 熱電対 (KTO-16150、アズワン (株)) を用い測定した。その温度挙動を、データロガー (GL220、グラフテック (株)) を用い、記録した。発核の時間に関しては、記録された温度の発熱ピークから解析した。

2.3 結果と考察

2.3.1 SATを埋め込んだアノードの効果

過冷却蓄熱材において、発核は高い電圧を印加することにより、早い反応が起こると考えられる。SATの結晶成長は一度始まったら、容器の反対の角の部分に対しても、完全結晶化は中断されることなく、続くと考えられる。SATの結晶成長は、溶液濃度と ΔT の関数として働くことがわかっている。また、容器サイズと結晶化開始後の時間に依存することもわかっている。なお結晶化速度は、Maらにより、1~7mm/sであることが報告されている[13]。 ΔT 、つまり過冷却度が大きくなることにより、発核待ち時間が大きく影響を受ける傾向がある。図2.5に銀電極をサンドペーパーで研磨して作成したタイプ1のアノードセルの発核待ち時間の印加電圧、 ΔT 依存性を示す。

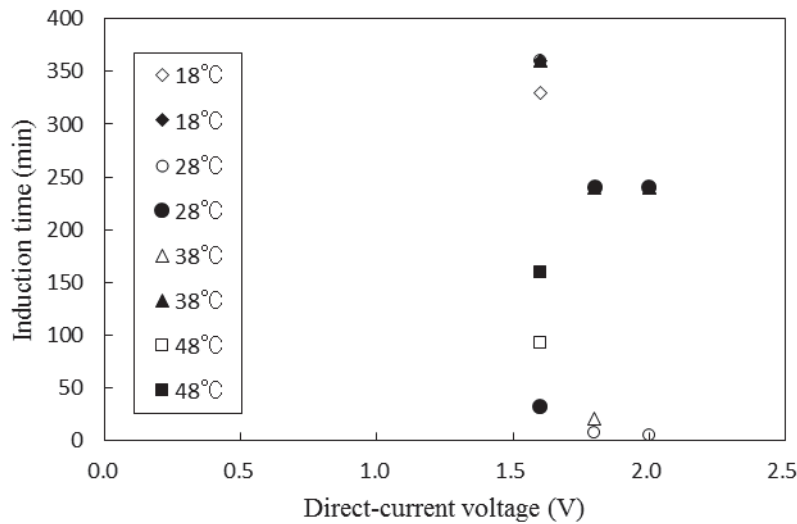


図2.5 アノード（タイプ1）の発核待ち時間の印加電圧と過冷却度（ ΔT ）依存性
（各々の ΔT で2回測定）

タイプ1のアノードの場合、発核待ち時間は2、3分から4時間と、大きくデータは変動する。過冷却度28°C（実際の温度は30°C）で印加電圧1.6Vでは待ち時間は約30分と約6時間というように大きく変動した。また、過冷却度 ΔT と待ち時間の相関も見られなかった

図 2.6 に、銀電極を研磨した後、酢酸ナトリウム三水和物 (SAT) の種結晶を表面にすりこんだタイプ 2 のアノードの実験結果を示す。

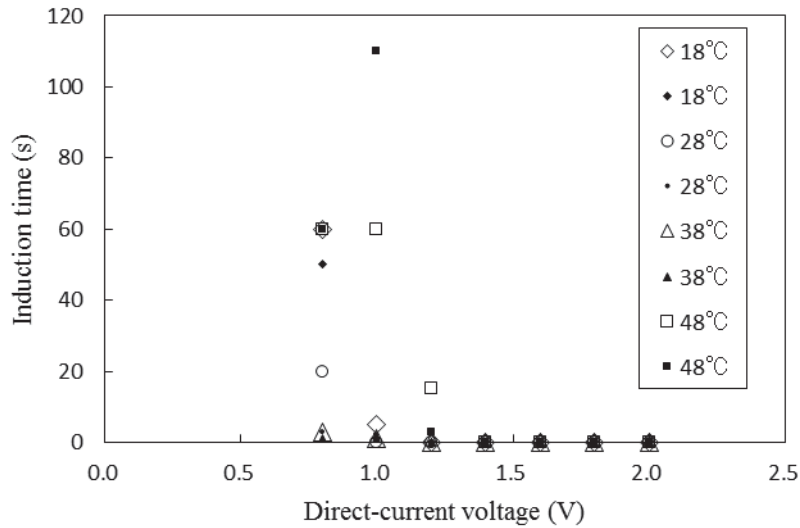


図 2.6 アノード (タイプ 2) の発核待ち時間の印加電圧と過冷却度 (ΔT) 依存性 (各々の ΔT で 2 回測定)

この場合、実験を行ったすべての条件で発核待ち時間は 120 分以内であり、特に印加電圧が 1.4V 以上では 2 秒以下で短く、動作が安定であることを示している。さらにタイプ 2 のアノードでは発核応答性が改善したにとどまらず、その待ち時間が短いため過冷却度 ΔT への依存が観測されなかった。発核待ち時間は、印加電圧が高くなるに伴い、短くなった。直流電圧印加による瞬間発核を確保するためには、 $\Delta T=18\sim 48^\circ\text{C}$ の過冷却度において、1.4V 以上の電圧でよい。

Ag 棒の表面に SAT を埋め込んだタイプ 2 のアノードは、瞬間発核を効果的に起こし、電圧を低めにしても、瞬間発核応答性を示す。これは 1.5V の乾電池でも、瞬間発核を起こすことができるという結果を示している。

図 2.7 にタイプ 2 のアノードにおける、待ち時間の酢酸ナトリウム濃度依存性を示す。タイプ 2 のアノードは 45~54wt% の酢酸ナトリウム濃度で、多くは瞬間発核を示した。45wt% の場合のみ過冷却度 40 度の場合に 2 及び 30 秒の待ち時間を示し、濃度が低く過冷却度が大きい場合に待ち時間が生じることがわかった。

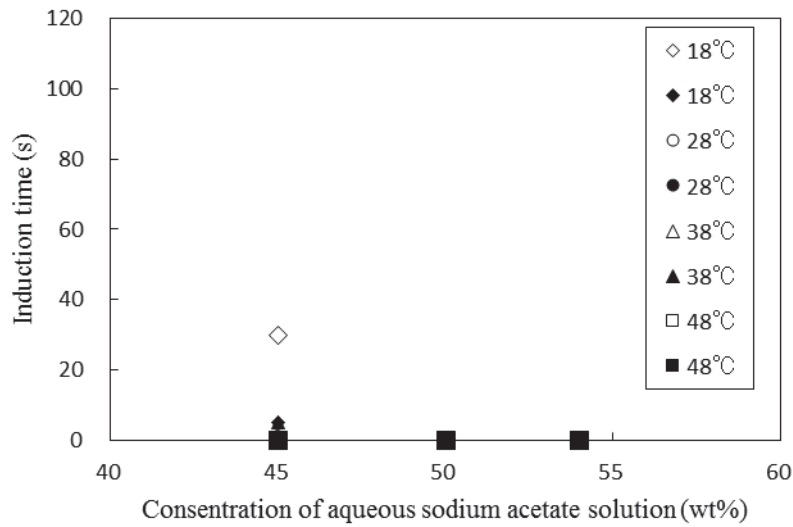


図 2.7 アノード（タイプ 2）の発核待ち時間の水溶液濃度と過冷却度 (ΔT) 依存性
(各々の ΔT で 2 回測定)

2.3.2 繰り返し寿命

市販品は、発核の長い繰り返し数に十分耐えうる必要がある。デバイスの寿命を見積もるためには、長時間、継続的な電圧印加における試験をする必要がある。しかしながら、2.0V の電圧を電極に継続的に印加した場合、図 2.8 に示すように、電流がスパイク波形を示す。すなわち電圧を印加した後、アノードから Ag イオンがすぐに溶出し、10 秒以内で溶出は減少することを示している。1.8V の電圧を印加したとき、最大電流値は約 1 mA で 2 秒間流れ、次第に減少した。1.6V の場合、電流値は約 0.2mA となった。

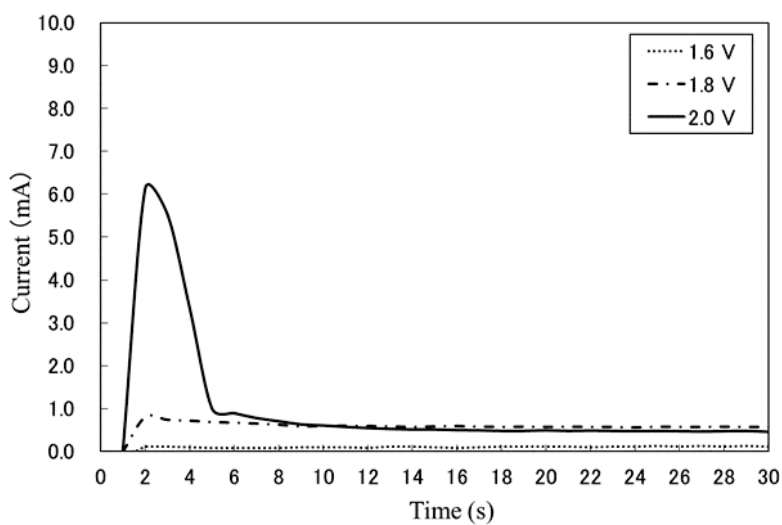


図 2.8 アノード（タイプ 2）の 30 秒間の電流挙動 (70°C)

従って、発核の寿命を評価するために疑似核生成として、Ag 電極の系において、発核の繰り返し寿命を評価した。10 秒間の電圧印加、5 秒間の電圧印加なしの繰り返しのサイクル条件を選択し、パルスサイクルの状態、発核待ち時間の変化を調べた。

なお発核待ち時間は、1000 サイクル毎に測定した。図 2.9 に、タイプ 2 の電極セルのパルスサイクル試験結果を示す。

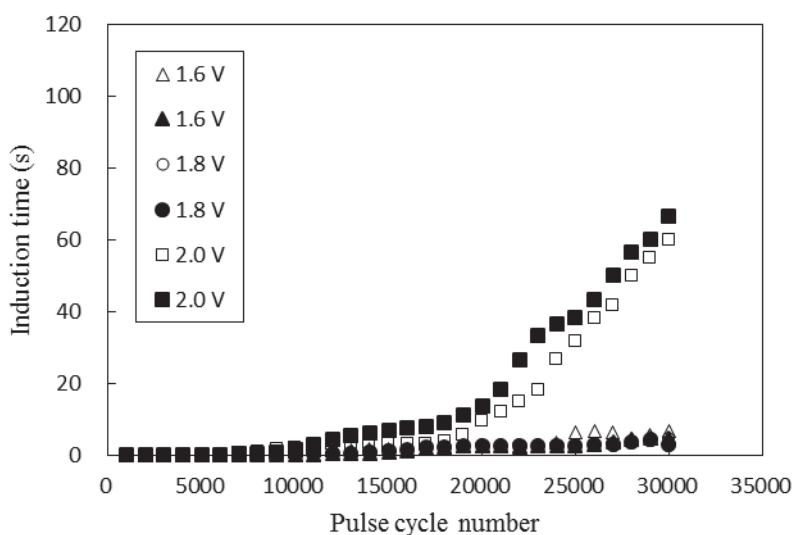


図 2.9 発核待ち時間のパルスサイクル数依存性 (各々の電圧において、2 個のセルで測定)

2.0V 以上の電圧を印加し、20000 サイクルを超えたセルでは、発核待ち時間は 10 秒を超えるまでに増加し、電極からの過剰な Ag 溶出とガス発生のようなセルの劣化がみられた。ガスはカソードからの水素発生が予想されるが、推測の域である。しかし、1.6V と 1.8V の場合、発核待ち時間は少なくとも 30000 サイクルまででは、5 秒以内であることがわかった。図 2.9 に示すような実験結果から、高い印加電圧の場合にはアノードの劣化が考えられるため、SEM で電極表面を観察した。

図 2.10 にサイクル前、1.6、1.8、2.0V 下で 30000 サイクル後、そして 2.0V 下で 10000 サイクル後の Ag アノード表面の SEM 像を示した。

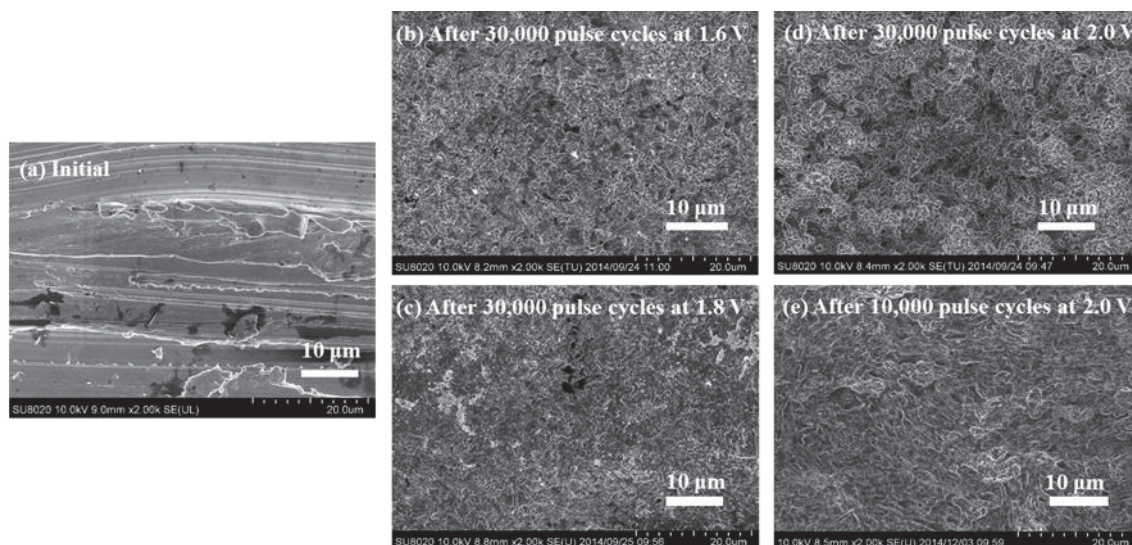


図 2.10 パルスサイクル後の Ag アノード表面の SEM 像 (a) サイクル前、(b) 1.6V 30,000 パルスサイクル後、(c) 1.8V 30,000 パルスサイクル後、(d) 2.0V 30,000 パルスサイクル後、(e) 2.0V 10,000 パルスサイクル後

Ag アノードは、パルスサイクル試験の回数が増えればなるほど、著しく劣化する。劣化の程度は、印加電圧 (1.6、1.8、2.0V) に依存する。特に SEM 像において、2.0V 下で 30000 パルスサイクル後のアノード(e)では、1.6V と 1.8V 下で 30000 パルスサイクル後のアノード(b, c)より劣化していることがわかった。また、2.0V 下で 10000 パルスサイクルのアノード(e)よりも、30000 パルスサイクルのアノード(d)は劣化していることがわかった。さらに、1.6V と 1.8V 下で 30000 パルスサイクル後のアノードの劣化(b, c)は、2.0V 下で 10000 パルスサイクルのアノード(e)と同レベルの劣化であることがわかった。

なお Ag の二電極セルに直流電圧を 1.9V 以上印加すると、カソードからガス発生が生じる。水素が発生していると推測している。また発核寿命試験において、2.0V でパルスサイクルすると寿命が短くなるのは、カソード付近でのガス発生も寿命劣化の一つの要因であると予測している。カソードは Ti、Al、Ni など検討したが、前述と同様な現象がみられ、あまり効果はみられなかった。

図 2.11 に、SAT に埋め込まれた Ag アノードの Ag 溶出量のパルスサイクル数依存性を示す。

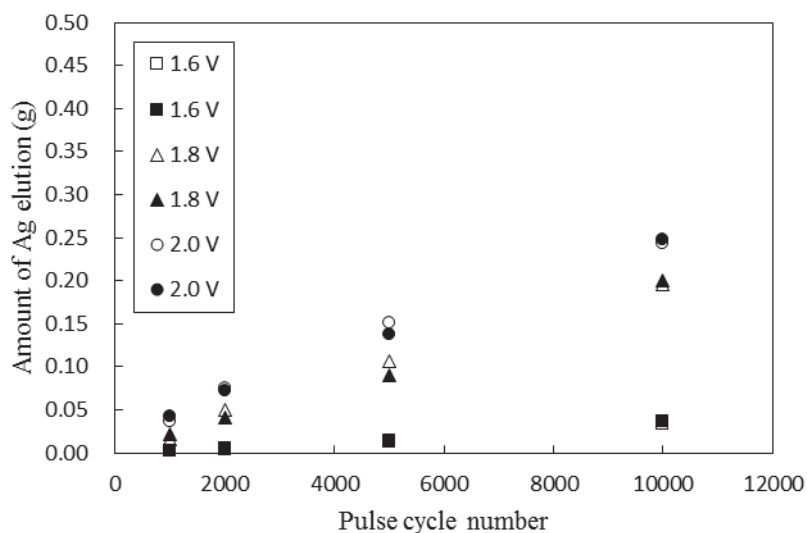


図 2.11 Ag 溶出のサイクル数依存性 (各々の電圧において、2 個のセルで測定)

Ag アノードは、すべての電圧印加状態で長時間試験後、著しく劣化し、Ag 溶出量はパルスサイクル試験数の増加とともに多くなり、それは印加電圧に依存することがわかった。図 2.9 に示すように高い電圧印加は、Ag アノードの溶出を加速させていることがわかった。

Ag 溶出量は、2.0V でのパルスサイクル数に、直接比例することがわかった。パルスサイクル試験後、溶液の色は透明色から黒色に変化した。この結果は、Ag アノード表面の Ag₂O の生成物が、溶液に混合したことを示唆するものである。なお、アノードの酸化と溶出は、パルスサイクル試験の過程で生じたと考えられる。

溶液の pH 値は、サイクル前は約 10 で、パルスサイクル試験を通して、約 12 に増加した。

その酸化を明確にするため、Ag アノード表面を XPS で解析した (図 2.12)。

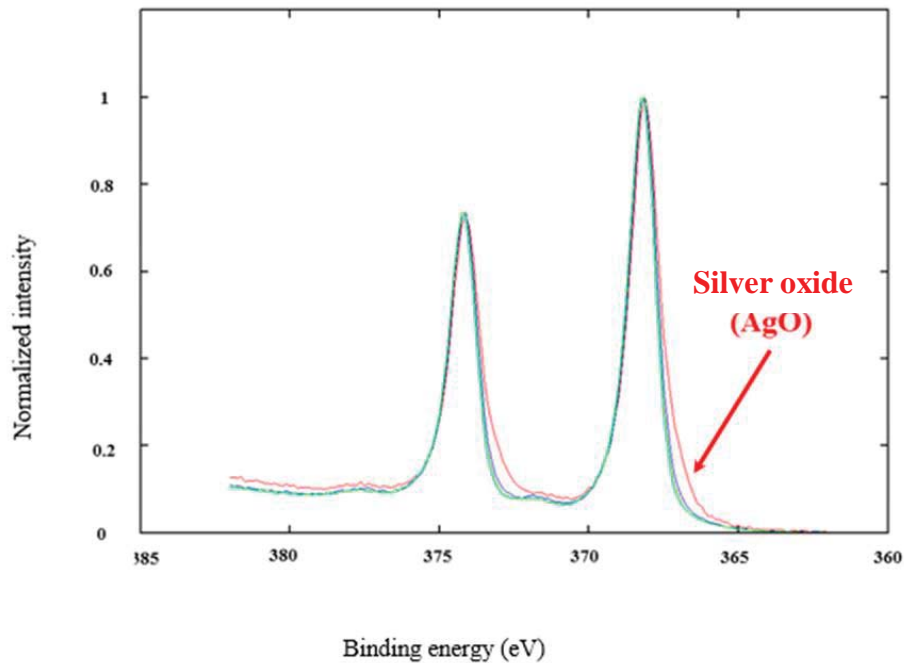


図 2.12 XPS スペクトル(Ag3d) (strength normalized) (a)パルスサイクル前 (緑線)、
(b)1.6V 10,000 パルスサイクル後(青線)、(c)2.0 V 10,000 パルスサイクル後(赤線)

Ag アノードとして、タイプ 1 と 2 の両方を実験に用いた。タイプ 2 は、矩形波で 1.6 と 2.0V 下において 10000 サイクル試験した Ag アノードである。XPS の結果は、AgO が 2.0V 下で、10000 サイクル後のアノード表面のものであり、アノードの電気抵抗の増加による発核の性能低下を生じさせた結果を、示唆するものである。発核待ち時間の増加のような劣化の原因は、アノードの溶出と抵抗の増加によるものであり、結果的に電極表面に刷り込まれた SAT をアノードから少なくしてしまい、核生成の開始効果を減らしてしまったためと考えられる。

2.3.3 発核待ち時間の Ag 電極の表面粗さの効果

サンドペーパー加工は、Ag アノード表面の溝を形成するものである。サンドペーパーの粗さによる Ag アノードの表面状態を確認するため、SEM で表面を観察した (図 2.13)。

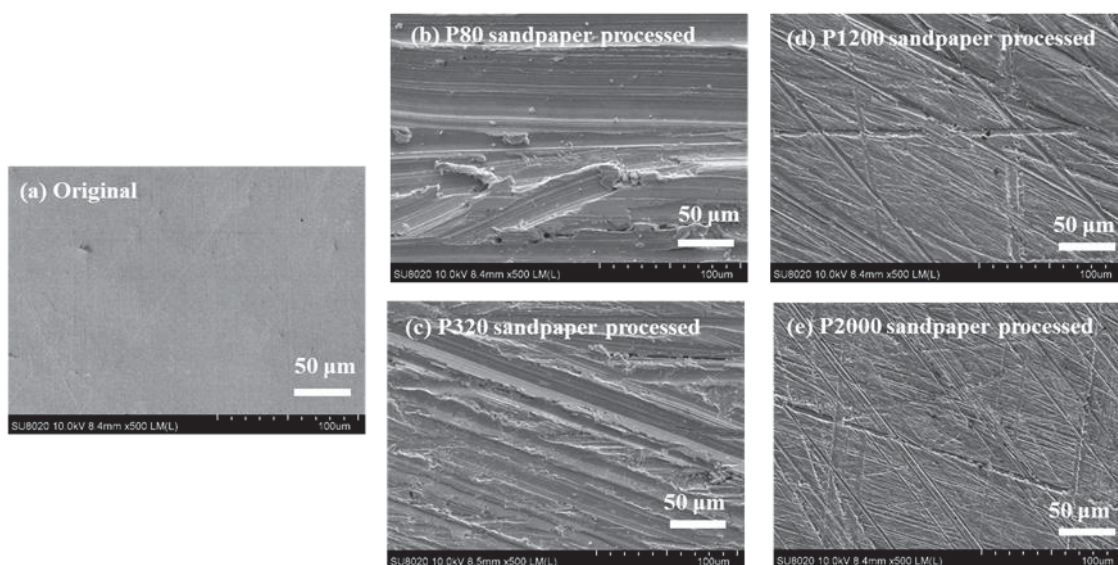


図 2.13 サンドペーパー加工後の Ag アノード表面の SEM 像 (a)加工前、(b)P80 サンドペーパー加工後、(c)P320 サンドペーパー加工後、(d)P1200 サンドペーパー加工後、(e)P2000 サンドペーパー加工後

発核待ち時間は、図 2.14 に示すように、パルスサイクル試験で、表面粗さ Ra に関係していると考えられる。

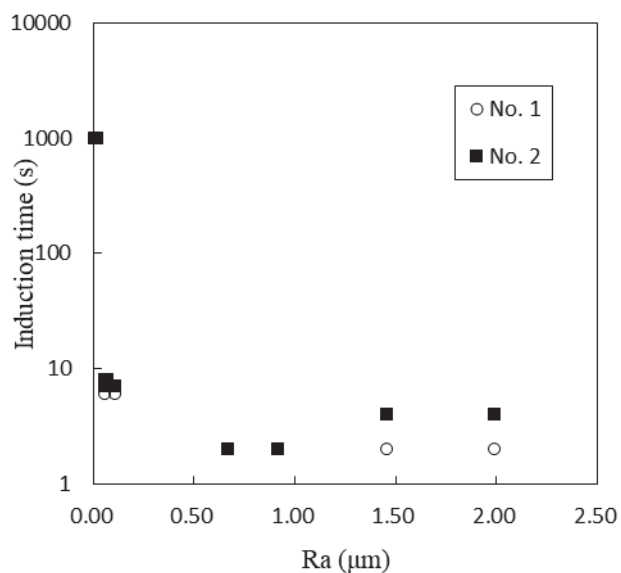


図 2.14 発核待ち時間の Ag 電極表面の粗さ (Ra) 依存性 (n=2)

この図は、Ag アノードの Ra が $0.6 \mu\text{m}$ 以上のとき、発核待ち時間が、5 秒以下であるこ

とを示している。図 2.9 に示すように、繰り返し寿命と電気発核待ち時間の関係から考慮すると、表面粗さは、発核の繰り返し寿命と発核のメカニズムに、深く影響していると考えられる。従って、電極表面に埋め込まれた SAT 結晶のサイズは、発核に影響を与えていると考えた。

2.3.4 過冷却液体の安定性における Ag 電極の表面粗さの効果

過冷却液体が安定であり、その保持時間が長いほど潜熱蓄熱材として有用である。

図 2.15 に、過冷却保持時間の Ag 電極の表面粗さ依存性を示す。

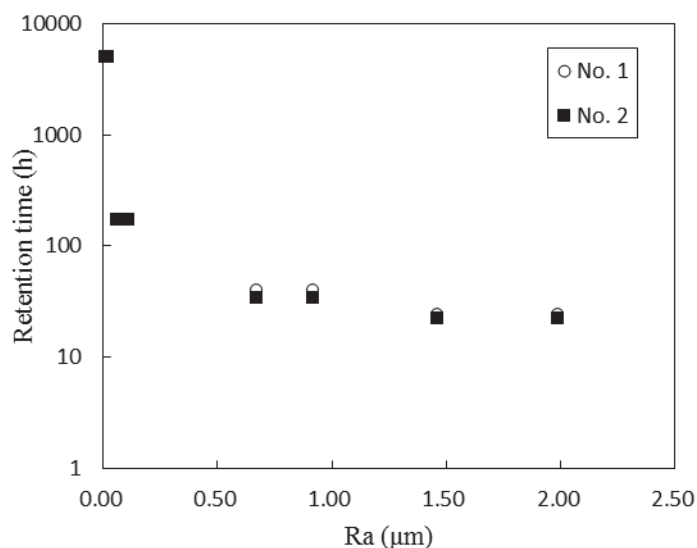


図 2.15 SAT 過冷却液体保持時間の Ra 依存性 (15°C) (n=2)

図に示すように、過冷却液体の保持時間は、アノードの粗さ Ra が $0.05 \sim 0.07 \mu\text{m}$ の範囲で、約 170 時間。また Ra が $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲で、過冷却保持時間は 40 時間。さらに Ra が $1.4 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲では、20 時間。15°C で、24 時間以上の過冷却液体の保持時間を維持するために、Ag アノード表面に埋め込まれた SAT を、Ra が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の値にしなければならない。

従って、過冷却蓄熱材の繰り返し寿命、過冷却保持時間と、その安定性のバランスから、Ag アノード表面に埋め込まれた SAT の溝の最適なサイズは、 $0.6 \leq \text{Ra} \leq 1.0 \mu\text{m}$ であると考えられる。

2.3.5 表面粗さの重要性

Rogerson らは携帯カイロにおける機械的な金属トリガーによる SAT の核生成機構の詳細について、報告している [14]。携帯カイロは、SAT 過冷却液体を含んでポリ塩化ビニルパッケージ (約 $20 \times 10 \text{cm}^2$) で梱包されたものである。金属トリガーは、約直径 20mm のス

ステンレスの円盤で、容器の中に配置されている。この種の市販品は、日本とイギリスで入手できる。携帯カイロは温水で熱することにより、何回も再利用できる。手作業による金属トリガーの曲げにより、金属円盤の表面の裂け目から小さい結晶が離れ、核生成結晶化が起こる。

Rogerson らは、高い温度でも裂け目の小さい結晶は残り、次の機械的トリガーでも、再び核生成結晶化が起こる。この事実はアノードにおいて、サンドペーパーで研磨されて溝に埋め込まれた小さい SAT 結晶は、高い温度でも残留し、再び発核するのに重要な役割を果たすことを意味している。

2.3.6 潜熱蓄熱システムの重要な特性の概要

潜熱蓄熱システムの理想的な能力として3つの特性が挙げられ、発核の応答性、発核の繰り返し寿命、過冷却液体での安定性が重要であり、図 2.16 に示される。

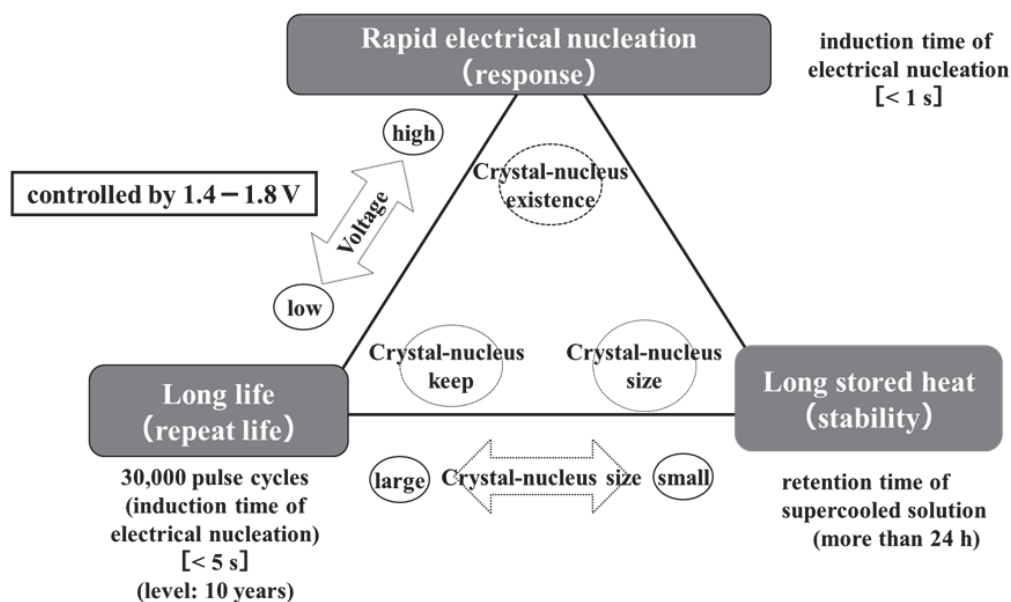


図 2.16 電気発核を用いた潜熱蓄熱材の重要な特性の概要

印加電圧は、瞬間発核応答性と発核繰り返し寿命の挙動を示すためのポイントになる。高い電圧は瞬間発核応答性を示すが、発核繰り返し寿命は短くなってしまふ。電圧の幅は、1.4 から 1.8V の範囲である。

電極表面粗さは、SAT を埋め込んだ Ag 電極において、重要な役割を果たしており、電極に埋め込まれた SAT 結晶のサイズは所々の特性に影響を与えていることがわかり、Ag 電極において、SAT 結晶の最適なサイズをあることを示した。相対的に大きい結晶は、発核の長期繰り返し寿命に効果がある。小さい結晶は、酢酸ナトリウムの過冷却液体の安定性に

効果がある。Ag 電極の粗さの範囲は、 $0.6 \leq Ra \leq 1.0 \mu m$ である。

発核の繰り返し寿命は発核の繰り返し数に依存するが、経過時間には依存しない。この論文で示された発核の推奨された条件は、1日に1、2回使用した場合において、10年以上の寿命を保証するものである。

SATの容器サイズに関して、最も大きいサイズでは、5Lで試験した。SATの固化速度を考慮すると、より大きな容器でも試験可能であると予想できる。

2.4 結論

潜熱蓄熱デバイスとして、酢酸ナトリウム過冷却液体（45～54wt%）を用い、瞬間発核を調べた。瞬間発核においては、SAT結晶を埋め込んだAgアノード表面は、全く何もしていないAgアノードより効果があることを確認した。

Agアノードの溶出にもかかわらず、発核の待ち時間は疑似発核の30000サイクル後においても十分短いことがわかり、電極に埋め込んだ酢酸ナトリウムの継続的な効果が示唆された。

発核の最適な制御条件がわかったので、以下にその結果を示す。

瞬間発核には、1.4V以上の電圧印加が必要である。電極の酸化によるAgアノードの劣化とAg溶出を防ぐために、1.8V以下の電圧にする必要がある。

SAT結晶が埋め込まれたAgアノードの最適な表面粗さRaは、繰り返し寿命と長期の過冷却液体保持の安定性を維持するためには、 $0.6 \leq Ra \leq 1.0 \mu m$ の範囲にする必要がある。

参考文献

- [1] J.Cisse, G.F.Bolling, Electro-nucleation of undercooled salol (Phenyl 2-hydroxybenzoate), *J. Cryst. Growth* 7 (1970) 37-41.
- [2] F.G.Yost, The stochastic nature of electronucleation, *J. Cryst. Growth* 23 (1974) 137-142.
- [3] J.P.Sousa, S.Pons, M.Fleischmann, Studies of silver electronucleation onto carbon microelectrodes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90* (1994) 1923-1929.
- [4] R.L.Pitter, W.G.Finnegan, Ice electronucleation: Laboratory and field evidence in support of a new mechanism of ice nucleation, *Atmospheric Aerosols and Nucleation* (2005) 713-716.
https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-50108-8_1168.
- [5] A.Shahriari, P.V.Acharya, K.Carpenter, V.Bahadur, Metal-Foam-Based Ultrafast Electronucleation of Hydrates at Low Voltages, *Langmuir* 33 (2017) 5652-5656.
- [6] T.Ohachi, M.Hamanaka, H.Kanda, S.Hayashi, I.Taniguchi, T.Hashimoto, Y.Kotani, Electrical nucleation and growth of $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 72-76.

- [7] 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 (2002) 414-418.
- [8] D.Kashchiev, Nucleation in external electric field, *J. Cryst. Growth* 13/14 (1972) 128-130.
- [9] M.Dannemand, M.S.Joergen, J.B.Johansen, S.Furbo, Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate, *Appl. Therm. Eng.* 91 (2015) 671-678.
- [10] M.Fashandi, S.N.Leung, SAT-chitin nanowhisker nannocomposites with enhanced phase change performance for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 178 (2018) 259-265.
- [11] P.Hu, D.Lu, X.Fan, X.Zhou, Z.Chen, Phase change performance of SAT with AlN nanoparticles and CMC, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2645-2649.
- [12] B.M.L.G.Ramirez, C.Glorieux, E.S.M.Martinez, J.J.A.F.Cuautle, Tuning of thermal properties of SAT by blending with polymer and silver nanoparticles, *Appl. Therm. Eng.* 62 (2014) 838-844.
- [13] Z.Ma, H.Bao, A.P.Roskilly, Study on solidification process of SAT for seasonal solar thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 99-107.
- [14] M.A.Rogerson, S.S.S.Cardoso, Solidification in heat packs: III. Metallic Triger, *AIChE J.* 49 (2003) 522-529.

第3章

酢酸ナトリウム濃厚水溶液内に生成する有機塩及び無機塩クラスターサイズと構造の決定

3.1 はじめに

過冷却状態の水溶液は、生命の存続とも関連している。例えば、寒冷地で植物内部の水が氷れば、植物は細胞が破壊されて枯れてしまう。生き残った植物は、そうならない仕組みがあると考えられている[1]。過冷却状態の液体はさらに冷却するとガラス転移温度以下で、ガラス状態に変化する場合もある。このため過冷却液体とガラス状態はセットで研究されてきた。また、多くのガラス性物質において Stokes-Einstein 則の破れ（すなわち粘度が高い液体中では抵抗が大きくなり、拡散性が減少するはずだが、そうならない）が観測されるが、この流体力学的異常性は、過冷却水でも観測されている[2]。Kawasaki らは、過冷却水でも観測された上記のような現象を、分子レベルにおいて、世界で初めて解明している[3]。

酢酸ナトリウム三水和物(Sodium Acetate Trihydrate; SAT)の濃厚水溶液(55wt%)は過冷却液体であり、外部からの電気刺激によって急速に結晶化し発熱することから、潜熱蓄熱材としての応用が期待されている。また、SAT は大きい過冷却度においても安定で、液体状態を保つ安価な蓄熱材としての実用面での長所を有している。このような観点から、蓄熱材としての SAT を対象とする理論的、実用的な研究が、古くからなされている[4, 5]。

なお、Machida らは、酢酸ナトリウム水溶液のフリーズレプリカ法による SEM 観察において、図 3.1 のようなクラスターが存在するとのべている[6]。

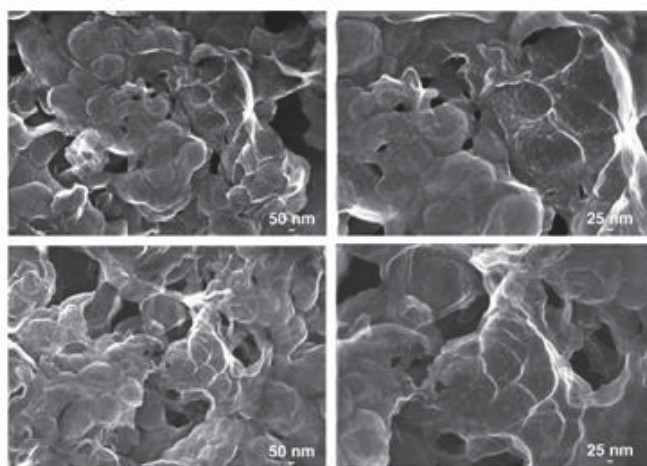


図 3.1 酢酸ナトリウム水溶液のレプリカフィルムの SEM 像 (263K)
上下は観察場所の差異、左右は倍率の差異 [6]

本章においては、酢酸ナトリウムの過冷却水溶液に生成していると考えられている凝集粒子（クラスター）について新たな視点から検討を行った。Machida らはフリーズレプリカ法による SEM を用いてクラスターを評価し、その大きさを 100 nm 程度としている。しかし、これが過冷却溶液に存在しているクラスターと大きさ、構造が同じであるという保証はない。したがって、酢酸ナトリウム水溶液が過冷却状態でどのような集合体を含んでいるかをいくつかの方法によって明らかにした。

用いた測定法は、ゼータ電位測定、動的光散乱法のコロイド等の評価に用いられる方法に加えて、X 線回折、電圧印加の影響の評価などを用い、これらの結果を総合的な立場から判断をした。また測定対象としては、本研究の対象であり、有機塩水和物の潜熱蓄熱材である酢酸ナトリウム三水和物 (Sodium Acetate Trihydrate; SAT) (融点 58°C、融解熱量 264kJ/kg) に加えて、チオ硫酸ナトリウム五水和物 (Sodium thiosulfate pentahydrate; STP) (融点 48°C、融解熱量 201kJ/kg)、硫酸ナトリウム十水和物 (SSD (Sodium sulfate decahydrate; SSD) (融点 32°C、融解熱量 251kJ/kg) の水溶液も測定に供した。二つの無機塩は結晶化の際に水和物を形成するので、酢酸ナトリウム水溶液と同様に、蓄熱能力を有する可能性がある。これらの物質の濃厚水溶液に含まれるクラスターを測定し、これを酢酸ナトリウムと比較することによって、すぐれた蓄熱材として作用する理由についても考察を試みた。クラスターサイズの定量化、凝集状態を確認することで、それら材料において普遍的に過冷却液体中にクラスターが存在しているかどうかを調べるとは、過冷却潜熱蓄熱材の結晶生成機構解明に意義がある。

本章で得られた主な結果は以下のように要約される。これらの具体的な結果については、次節以降に詳述する。SAT の瞬間的な発核を得るために、SAT 結晶核を埋め込んだ銀電極を用い、約 1.4~1.8 V の印加電圧で発核させることによって、発核寿命と応答性を両立できることを明らかにした。さらに、安定した電気発核応答性が得られ、発核応答性、30000 サイクル以上の寿命、長期蓄熱を実現できる電気発核デバイスを開発した [7]。過冷却液は、大きなクラスター（凝集粒子）で満たされていることを、動的光散乱法による直接観察 [8]、及びフリーズレプリカ法による走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 [6] で明らかにし、そのクラスターサイズを測定した。

その結果、動的光散乱法により、30°C 環境下で、SAT 水溶液中の SAT (SAT または SA) のクラスターサイズが、定量的に測定できることがわかった。SAT (SAT または SA) のクラスターサイズ、Z 平均粒径サイズ、そのクラスター凝集状態が確認できた。

一方で、そのクラスターの構造や組成については、これまで不明とされていた。これは、なぜ酢酸ナトリウム水溶液が過冷却状態で安定なのか、という疑問につながる重要な点であるが不明な部分が非常に多い。

そこで、SAT 水溶液の過冷却状態におけるクラスターの構造、過冷却液体として安定なのか、それらの解答を得るために X 線回折 (X-ray diffraction) (XRD) 法を用いて測定を行った。一般の X 線回折は固体試料を用いて測定するものであり、溶液の X 線回折測定には特

別な状態での準備を必要とするうえ、結晶性の固体試料測定とは異なる結果を与える。本研究では、SAT 過冷却溶液の構造を明らかにする目的で、試料調製法などに工夫を加えて実験をおこなった。

3.2 実験方法

3.2.1 過冷却蓄熱材の作製

酢酸ナトリウム三水和物(Sodium Acetate Trihydrate; SAT) (分子量 136.08、純度 99.5%)、シグマ アルドリッチ ジャパン(株)製)、チオ硫酸ナトリウム五水和物(Sodium thiosulfate pentahydrate; STP) (分子量: 248.19、純度約 99%、富士フィルム和光純薬(株))、硫酸ナトリウム十水和物(SSD (Sodium sulfate decahydrate; SSD) (分子量: 322.19、純度約 98%、富士フィルム和光純薬(株)) とイオン交換水を混合し、70°Cで湯せんすることで水溶液を作製した。

3.2.2 粒径測定

動的光散乱法による測定ができるゼータサイザー装置 (ZETA SIZER Nano series (Nano-ZS) Malvern Instruments Co., Ltd.) を用いた。上記装置を用い、30°Cにおいて、各濃度における SAT、STP、SSD 水溶液内の SAT、STP、SSD クラスターの粒径サイズを 30°C (室温付近) で、粒径測定 (三回連続) した。

3.2.3 ゼータ電位測定

上記ゼータサイザー装置を用い、30°Cにおいて、各濃度における SAT、STP、SSD 水溶液内の SAT、STP、SSD のゼータ電位を測定した。

3.2.4 電気伝導度測定法

上記ゼータサイザー装置を用い、30°Cにおいて、各濃度における SAT、STP、SSD 水溶液内の SAT、STP、SSD クラスターの電気伝導度を測定した。

3.2.5 過冷却蓄熱材の作製

酢酸ナトリウム三水和物 (Sodium Acetate Trihydrate) (SAT) は、(分子量 136.08、純度 99.5%)で、シグマ アルドリッチ ジャパン(株)製を用いた。

また、酢酸ナトリウム (Sodium Acetate) (SA) は、関東化学 (株) 製を用いた。

13.5 ml バイアル管に、SAT 水溶液約 12g をベースとして、イオン交換水を入れて混合した。SAT とイオン交換水を混合し、70°Cで湯せんすることで SAT 水溶液 (55wt%、融点 58°C) を作製した。なお、SAT55wt%以外の濃度の水溶液も、SAT 及びイオン交換水の分量を変えて、同様な処方で作製した。また SAT60wt%、つまり試薬粉末はそのまま使用した。その試薬粉

末の融解は、極めて困難度が高いので、13.5 ml バイアル管に約 5g ベースで小分けして行った。それぞれの融解は、ウォーターバス (HWA-50D (アズワン (株))) を用いて行った。

3.2.6 X線回折 (X-ray diffraction; XRD) 測定用サンプルの作製

XRD 測定に用いるサンプルホルダーは、(株) リガク純正のガラス板を用いた。形状、サイズは、図 3.2 に示す。

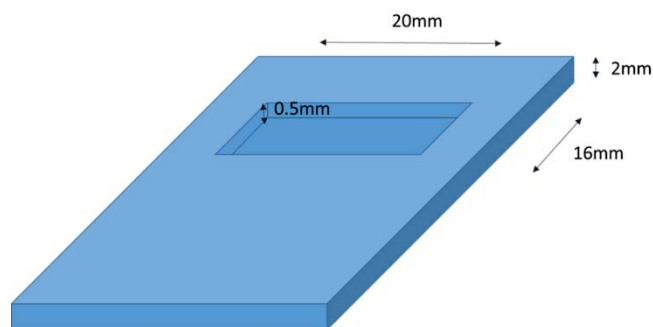


図 3.2 XRD 測定用サンプルホルダー (ガラス板)

SAT 過冷却液体の XRD 測定用サンプル作製には、SAT 融点以上の約 80°C に設定したホットプレート (HP88857290 (Fisherbrand (株))) を使い、XRD 測定用サンプルホルダー (ガラス板) を置いた。十分な時間加熱した後、70°C で湯せんされたサンプル (SAT60、55、50、45、40wt%) を、ガラス上に注入して、平坦化してサンプルとした。その後、室温で XRD 測定した。この場合、過冷却液体は徐冷される。実験のロットによって、サンプルの中には、過冷却を維持したサンプル (透明色)、過冷却を維持できず結晶化をおこした (白色化) サンプルの両方が生じた。この両者は試料 A 及び試料 B と区別して解析に用いた。

一方、過冷却液体に室温で SAT 種結晶を投入し、強制的に結晶化 (白色化) させたサンプル (SAT60、55、50、45、40wt%) を作製した。それら結晶化したサンプルを、ガラス上に注入して、平坦化してサンプルとした。これを試料 C とし、室温で XRD 測定した。なお、XRD に用いたサンプルの重量は、約 0.25g である。上記サンプルの測定前後の温度と画像を、赤外線カメラ (FLIR TG167, FLIR Systems, Inc.) で測定、撮影した。

3.2.7 XRD 測定法

XRD 測定では、(Smart Lab, (株) リガク) を用いた。X 線源は、Cu-K α 線を用いた。励起電圧は、40kV、管電流は 30mA とした。また、Cu-K β 線は、モノクロメータで除去した。なお、上記装置を用い、 $2\theta = 5\sim 90^\circ$ の範囲で測定を行った。サンプル測定は、 $n=2$ とし、室温 20~30°C で測定を行った。

3.2.8 DSC 測定法

DSC 測定により、吸熱ピーク（融解潜熱量）を確認するため、以下のサンプルを作成した。SAT 水溶液を作成（45、50、55wt%）し、結晶化させた。60wt%は、2.1 で使用した SAT 試薬の粉末を用いた。DSC 測定装置は、DSC6200(セイコー電子工業(株))を用い、測定条件は、（温度範囲：0~80℃、昇温速度：2℃/min）とした。なお、サンプル重量は、約 10mg とした。

3.3 結果及び考察

3.3.1 酢酸ナトリウム濃厚水溶液内に生成する有機塩及び無機塩クラスターサイズの決定

ゼータサイザー測定装置（動的光散乱法）を用い、30℃で、SAT 水溶液、STP 水溶液、SSD 水溶液の過冷却液体状態において、SAT、STP、SSD のクラスター粒径を測定した。SAT の結果と比較するため、各濃度の SAT、STP、SSD 水溶液における Z 平均粒径値と SAT、STP、SSD 水溶液濃度の関係を、図 3.3 に示す。

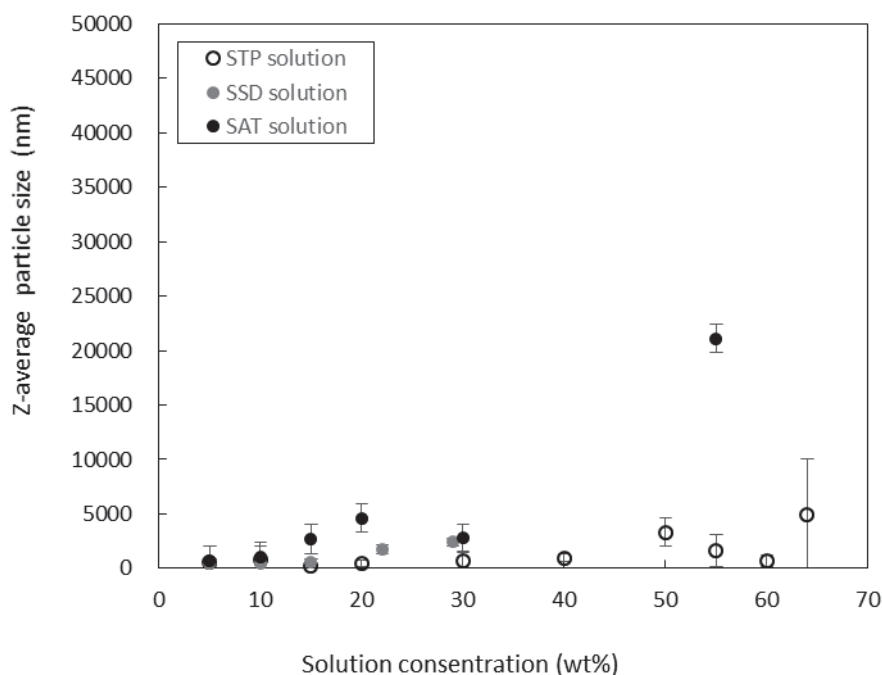


図 3.3 Z 平均粒径の STP、SSD、SAT 水溶液濃度依存性(30℃)

図 3.3 から、SAT、STP と SSD 水溶液の過冷却液体中では、SAT、STP と SSD のクラスターが存在していることがわかった。SAT は 55wt%，STP は 65wt%までの測定を行ったが、SSD は 30wt%までしか水に溶解せず、それ以上の測定はできなかった。0wt%の場合、Z 平均粒径は約 3000nm (3 μm) である。この範囲では水溶液濃度が高くなるにつれて Z 平均が高くなり、

各濃度で STP よりクラスターサイズは大きい傾向を示す。STP 水溶液濃度では、濃度と z 平均粒径はおよそ正の相関をもつが、部分的な逆転が見られ、例えば 55wt% と 60wt% での粒径は 50wt% よりも小さい。代表的には、65wt% の場合、Z 平均粒径は約 5000nm (5 μ m)、30wt% の場合は約 500nm (0.5 μ m) である。SAT 水溶液では、20wt% と 30wt% で濃度と z 平均が逆転している以外は濃度の上昇につれて z 平均粒径が上昇する。全体の傾向として STP と SSD の Z 平均粒径は、水溶液濃度の増加とともに、大きくなる傾向を示していることがわかった。各水溶液濃度における STP と SSD の Z 平均粒径は、SAT より小さいことがわかった。

各濃度における SAT、STP、SSD 水溶液サンプルのゼータ電位を、30°C において測定した。それらの測定結果を、図 3.4 に示す。

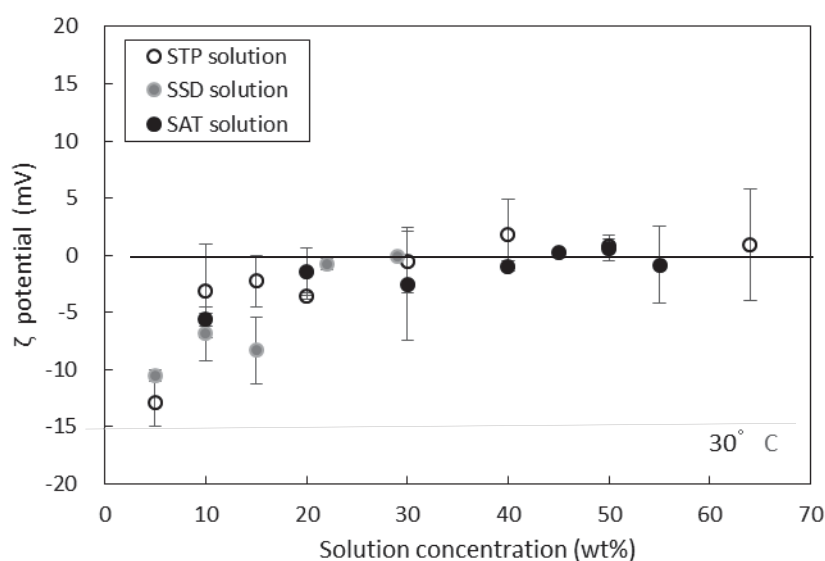


図 3.4 ゼータ電位の STP、SSD、SAT 水溶液濃度依存性 (30°C)

図 3.4 から、30°C における STP、SSD 水溶液は、濃度 30wt% で 0mV に近い値を示し、STP40wt% ではほぼ 0mV となり、クラスターが凝集していることがわかった。0~20wt% では、クラスターの凝集はおこらず、20wt% を超えると、溶液中のクラスター凝集の発現、サイズ拡大がおこっている (溶液粘度の増加)。また STP、SSD 水溶液を、SAT 水溶液と比較した場合、各濃度における凝集傾向は若干低いものの、水溶液濃度が上がると溶液中のクラスター凝集の発現、サイズ拡大化は同様な傾向である。

クラスターの荷電状態がゼータ電位からわかったが、SAT、STP と SSD 水溶液全体の電気伝導度を調べれば、イオン数を反映した結果が得られる。そこで 30°C において測定をおこなった。各濃度における SAT、STP と SSD 水溶液と電気伝導度の関係を、図 3.5 に示す。

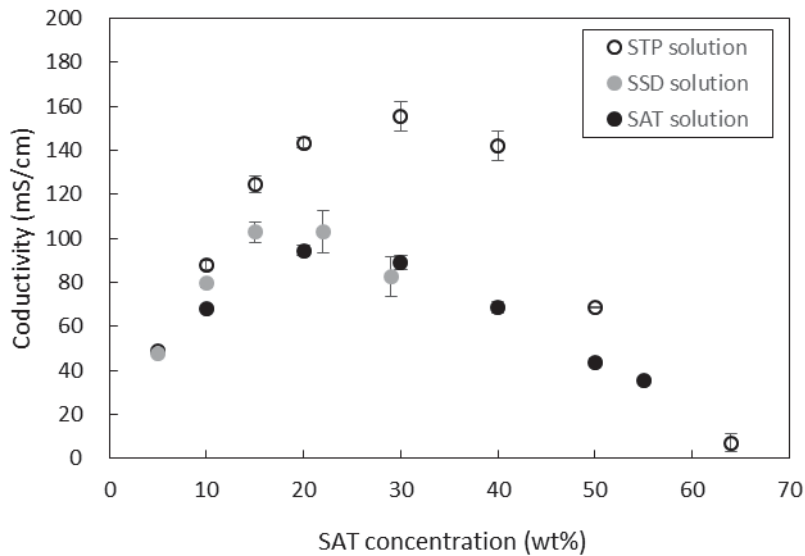


図 3.5 電気伝導度の STP、SSD、SAT 水溶液濃度依存性 (30°C)

図 3.5 から STP 水溶液は濃度約 30wt%に電気伝導度のピークをもつことがわかった。また SAT 水溶液と SSD 水溶液濃度は約 20wt%に電気伝導度のピークをもつ。水溶液内のイオンの増加によって、一般には電気伝導度は増加する。上の場合に、電気伝導度が最大となる水溶液濃度が存在するという事は、ピークより濃い濃度領域では電気を運ぶイオン数が減少したと考えられ、これは高濃度領域でさらにイオン種の会合がおきたためであると推定される。この場合のイオン種は、各無機塩及び有機塩のクラスターであると考えられる。いずれの塩も 55wt%または 65wt%の濃度で、最も電導度が低い。これは、上述のゼータ電位の結果の示す凝集を支持するものである。

以上の結果をまとめると、以下の通りになる。動的光散乱法により、30°C環境下で、STP と SSD 水溶液中において、クラスターが存在することを明らかにした。これは SAT 過冷却液体中にクラスターが存在することと同様な現象である。STP と SSD のクラスターも STD と同様に、そのサイズを定量できた。水溶液における STP と SSD の Z 平均粒径は、濃度の増加とともに、大きくなる傾向を示す。各水溶液濃度における STP と SSD の Z 平均粒径は、SAT30wt%の値を考慮しても、SAT より小さいことがわかった。また、同一の濃度で SSD は STP より大きいクラスターを形成することがわかった。ゼータ電位に関し、STP と SSD 水溶液濃度 30wt%では、0mV 前後に近い値を示し、STP40wt%ではほぼ 0mV となり、クラスターが凝集していることがわかった。また、SAT 水溶液と比較した場合、STP と SSD は各濃度における凝集傾向は若干低い。しかし、これら 3つの溶質はいずれも、水溶液濃度が上がると溶液中のクラスター凝集の発現、サイズ拡大化を同様におこすことがわかった。

電気伝導度は、STP 水溶液が濃度約 30wt%に電気伝導度のピークを示す。また SAT 水溶液と SSD 水溶液は、濃度約 20wt%に対して、電気伝導度にピークを示す。これは電気を運ぶイ

オン数が高濃度で飽和することを示すものであり、20wt%または 30wt%より高い濃度領域では会合が進んだことを意味する。

3.3.2 酢酸ナトリウム濃厚水溶液内に生成する有機塩クラスター構造の決定

次章で述べるように、電気発核においてはクラスターの水和水を奪うことで、SAT 結晶が析出する。SAT が結晶化する場合には、1 個の酢酸ナトリウムあたり 3 個の結晶水を必要とする。クラスターのサイズが大きく、これが結晶性であれば、XRD で調べることが可能である。既に Machida らは、SAT 水溶液のフリーズレプリカ法によって得られた試料が、XRD の回折を示すことを報告している [6]。ここで、過冷却状態の SAT 水溶液中のクラスターをできる限り、構造が変化したり、それ以上に結晶化が進行しないように、測定試料とした。通常、XRD 測定では、結晶面のランダム配向を確保するために、乳鉢ですりつぶすなどの準備を行うが、今回はこのような操作は行わず、測定をした。

比較のために、これまでの SAT、SA 関連の X 線結晶解析等の報告を表 3.1 にまとめた。SAT の結晶構造は 2 つの報告があり、SA 結晶構造については I 型、II 型、及び β 型の結晶構造があることがわかった [9-12]。

表 3.1 SAT と SA の X 線結晶構造解析データ

Reporter	Reference No.	Sample	Crystal appearance	Crystalline form	Space group	a	b	c	β
							(Å)		(°)
Cameron et al.	[9]	SAT crystal	hexagons	monoclinic	C2/c	12.457	10.407	10.449	112.650
Wei et al.	[10]	SAT crystal		monoclinic	C2/c	12.355	10.466	10.401	111.690
Hsu et al.	[11]	SA-Form I crystal	lath-shaped	orthorhombic	Pcca	17.850	9.982	6.068	
Hsu et al.	[11]	SA-Form II crystal	prisms	orthorhombic	Bmam, Pcca, Icab	5.951	20.213	5.902	
Helmholdt et al.	[12]	β -SA powder		orthorhombic	Pmn2	3.452	9.912	5.186	
Database, Rigaku Co.,Ltd.	[13]	SA powder		orthorhombic	Pcca	5.956	10.091	5.896	
Database, Rigaku Co.,Ltd.	[14]	β -SA powder		orthorhombic	Pmnm	5.208	9.948	3.467	
Database, Rigaku Co.,Ltd.	[15]	SAT powder		monoclinic	C2/c	12.353	10.451	10.414	

SAT は monoclinic、一方、SA は orthorhombic 構造である。また、格子定数から計算される単位格子の体積は、SAT の方が、SA より大きい傾向にある。さらに、構造安定性の面では、SA-I 型 < SA-II 型 < SAT のような傾向にあると報告されている。この安定性の差は希薄水溶液からの結晶化では、SAT の結晶生成に寄与すると考えられる。しかし、濃厚水溶液では必ずしもこの熱力学的な安定性の差が、生成する結晶構造に直接反映するとは限らない。

三水和物である SAT 試薬粉末の XRD 測定の結果を、図 3.6 に示す。

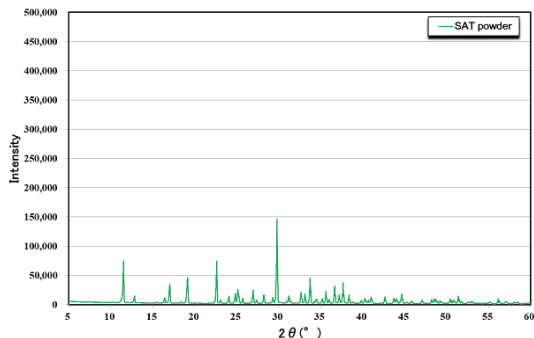


図 3.6 SAT 試薬粉末の XRD 測定

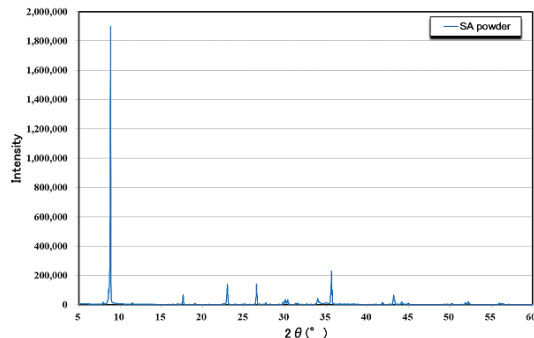


図 3.7 SA 試薬粉末の XRD 測定

図 3.6 から、 $2\theta=11.4^\circ$ 、 16.9° 、 29.7° に結晶 SAT 固有の回折がみられることがわかった。SAT で最も回折強度が高い $2\theta=29.7^\circ$ で最も大きい回折が確認できた。無水和物である SA 試薬粉末の XRD 測定結果を、図 3.7 に示す。 $2\theta=8.8^\circ$ 、 17.6° 、 26.5° 、 35.6° で SA 固有の回折がみられることがわかった。SA で最も回折強度が高い $2\theta=8.8^\circ$ で最も大きい回折強度を確認できた。この SAT と SA 試薬粉末の測定結果は既存データと完全一致し、実験の測定精度を確認した。

SAT 過冷却液体における XRD サンプル作製を以下の操作で行った。ホットプレートを用い、SAT 融点以上の約 80°C に設定し、XRD 測定サンプルホルダーを置いて、熱した。十分熱した後、過冷却蓄熱材の作製で述べたサンプル (SAT60、55、50、45、40wt%) を、ホルダー上に注入して、平坦化してサンプルとした。その後、XRD 装置に装着して静置し室温で XRD 測定した。この場合、過冷却液体は徐冷状態になる。実験によって、サンプルの中には、過冷却を維持したサンプル (透明、試料 A)、過冷却を維持できず結晶化が進行したサンプル (白色化、試料 B) も発生した。XRD 測定後も透明で、赤外線カメラで室温まで冷却されていることを確認したサンプルは過冷却液体であったと判断した。その XRD 測定サンプル (透明化、白色化) の写真と、XRD 測定前後の赤外線カメラの映像を図 3.8 に示す。

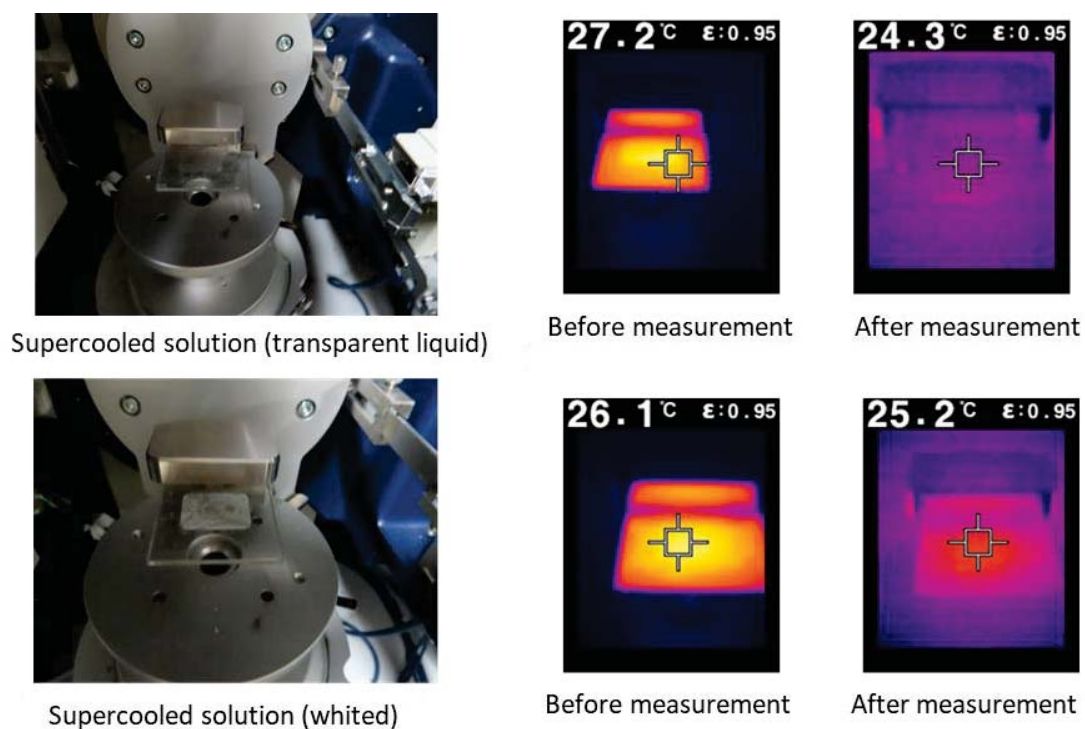


図 3.8 XRD 測定サンプル 過冷却液体（透明、試料 A、上）及び結晶化（白色化、試料 B、下）の写真、赤外線カメラ

XRD 測定用試料ホルダーに SAT 融解過冷却液体（SAT55w%）を注入し、過冷却保持ができず結晶化し、白色化したサンプルが、SA 結晶構造持つのか、SAT 結晶構造を持つのか、明確にするため、XRD 測定を行った。その XRD 測定の結果を、図 3.9 に示す。

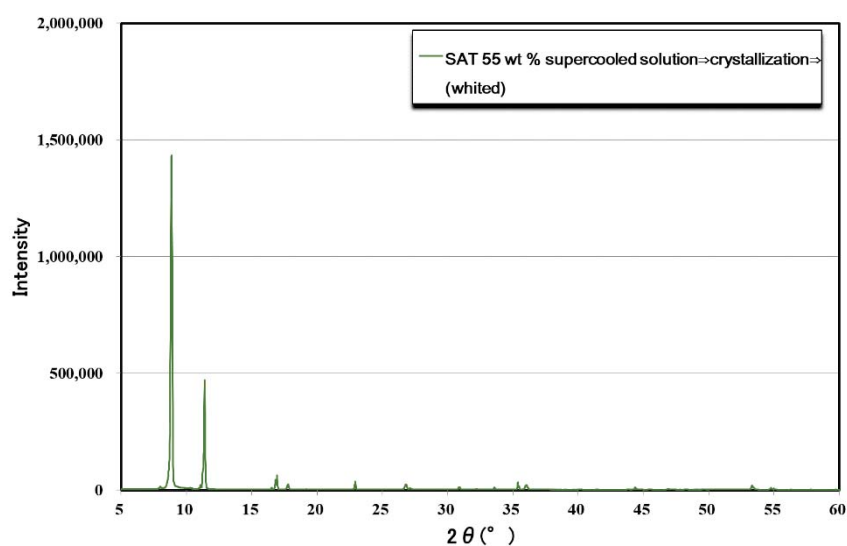


図 3.9 SAT55wt%過冷却液体⇒結晶化（白色化）（試料 B）の XRD 測定

図 3.9 から、白色化したサンプルでは、 $2\theta=8.8$ 、 11.4° に強い回折強度がみられた。 $2\theta=8.8^\circ$ は、SA で最も特有な回折であり、 $2\theta=11.4^\circ$ は SAT の低角側でみられる特有の回折である。よって、SA と SAT 混在の結晶構造をもっており、SAT と SA 共存混在のクラスターであると考えられる。しかし SAT 結晶の標準試料に最も強くみられる 29.7° の回折は、 $2\theta=8.8$ 、 11.4° に比して、小さい。すでに述べたように、これは純度の低い SAT の結晶に見られる傾向である。

XRD 測定用試料ホルダーに SAT 融解過冷却液体 (SAT55w%) を注入し、SAT 過冷却液体が過冷却保持して結晶化せず透明色のままのサンプルと、過冷却保持できず結晶化してしまい白色化したサンプルの低角側の SA、SAT の回折について着目することにより、その分類が明確になると考え、表 3.2 を作成した。

表 3.2 SAT 過冷却液体 (透明)、または結晶化 (白色化) の SA と SAT の XRD 測定

		Supercooled solution	XRD peak (with (✓) or without (×))	
Sample	State of sample		$2\theta = 8.68^\circ$ (SA)	$2\theta = 11.4^\circ$ (SAT)
試料A SAT 60 wt % No.1	Supercooled solution (transparent)		✓	×
試料A SAT 60 wt % No.2	Supercooled solution (transparent)		✓	×
試料A SAT 55 wt % No.1	Supercooled solution (transparent)		✓	×
試料B SAT 55 wt % No.2	Powder of crystal (white)		✓	✓
試料B SAT 50 wt % No.1	Powder of crystal (white)		✓	✓
試料A SAT 50 wt % No.2	Supercooled solution (transparent)		✓	×
試料B SAT 45 wt % No.1	Powder of crystal (white)		✓	✓
試料B SAT 45 wt % No.2	Powder of crystal (white)		✓	✓
試料B SAT 40 wt % No.2	Powder of crystal (white)		✓	✓

上述の XRD スペクトルを確認するため、バイアル管に入った SAT 過冷却液体 (60、55、50、45wt%) に SAT 種結晶を投入し、強制結晶化させたサンプルを、XRD で測定した。その結果を、図 3.10 に示す。なお、結晶化させたサンプルは、すりつぶすことなしに、ホルダーにそのままセットし、室温で測定した。これらは試料 C に分類される。

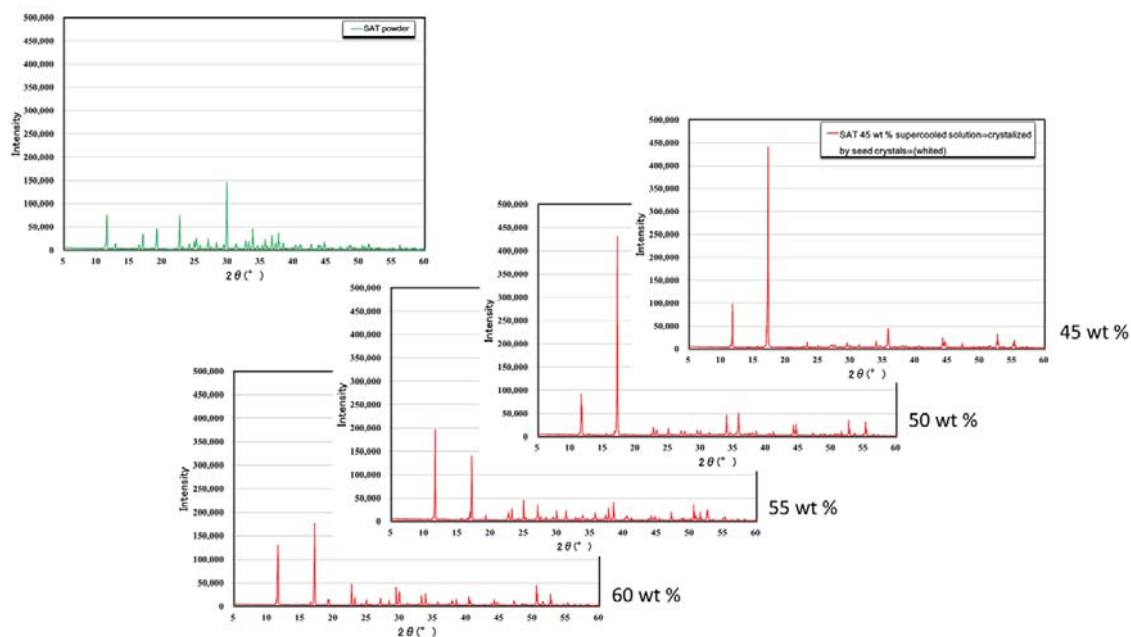


図 3.10 SAT 試薬粉末と強制結晶化（過冷却液体⇒種結晶⇒結晶化（白色化））（試料 C）の XRD 測定

図 3.10 の SAT60、55、50、45wt%過冷却液体に SAT 種結晶を投入、強制発核させた結晶化物サンプル（試料 C）の XRD 測定の結果から、 $2\theta = 11.4^\circ$ 、 16.9° 、 29.7° に SAT 固有の回折があることがわかった。なお、SA で強くみられる 8.8° の回折は全くみられなかった。よって、強制発核させた結晶化物は、SAT の結晶構造物であることがわかった。また、標準の SAT 結晶で最も高い回折強度である $2\theta = 29.7^\circ$ は、過冷却液体を強制発核させた結晶の場合著しく強度が小さくなっていることが分かった。これは、SAT のサンプルの XRD に特徴的な結果であり、結晶格子、または選択的結晶配向からの二次反射による消衰因子によるものとされている。高濃度の過冷却溶液を強制発核させて生じる結晶では、理想的な結晶水数を有する結晶の生成が困難であり、結晶化が急速におこることもあって、より希薄な水溶液から析出した SAT 標準試料と異なる構造を有しているためであると考えられることができる。

XRD 測定では、X 線の照射エリアは、低角側がより大きくなる。高角側では、入射 X 線がサンプルからはみだし、強度が減少してしまう傾向がある。よって、低角側の回折から、SAT 水溶液を強制結晶化させた場合、SAT 結晶になったことは、明らかであるといえる [8]。

SAT 過冷却液体における透明なサンプル（試料 A）の XRD 測定結果を、図 3.11 に示す。

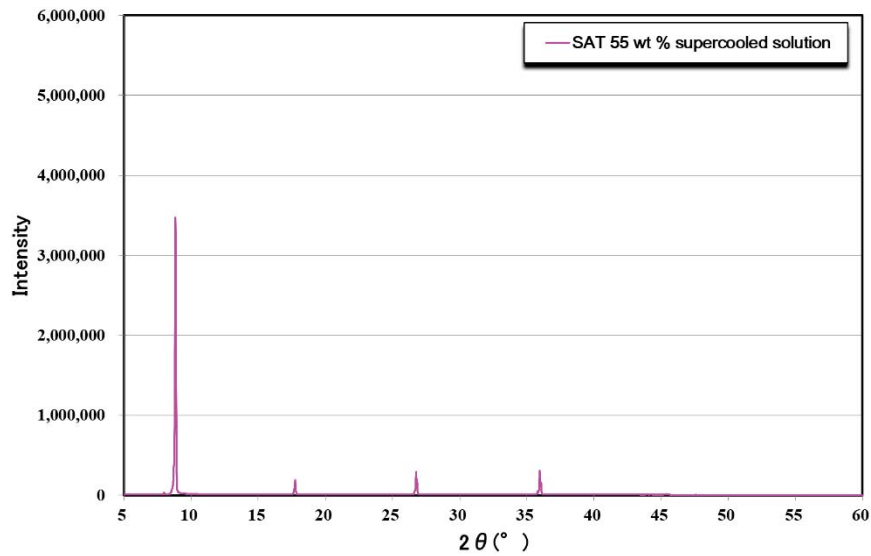


図 3.11 SAT55wt%過冷却液体（透明色）（試料 A）の XRD 測定

図 3.11 から、 $2\theta = 8.8^\circ$ 、 17.6° 、 26.5° 、 35.6° でシャープな回折が検出され、SA 固有の回折がみられる。SA で最も強く出る $2\theta = 8.8^\circ$ で、最も大きい回折強度がみられている。つまり、SAT 過冷却液体（過冷却保持し、透明色で結晶化していない試料 A）にはクラスターが多量に存在し、そのクラスターの成分は SAT ではなく、SA であると結論した。

上記で示した SAT 過冷却液体（60、55wt%）の XRD の結果をベースに、SA 試薬粉末と SAT 過冷却液体（60、55、50wt%）の XRD の比較した結果を、図 3.12 に示す。

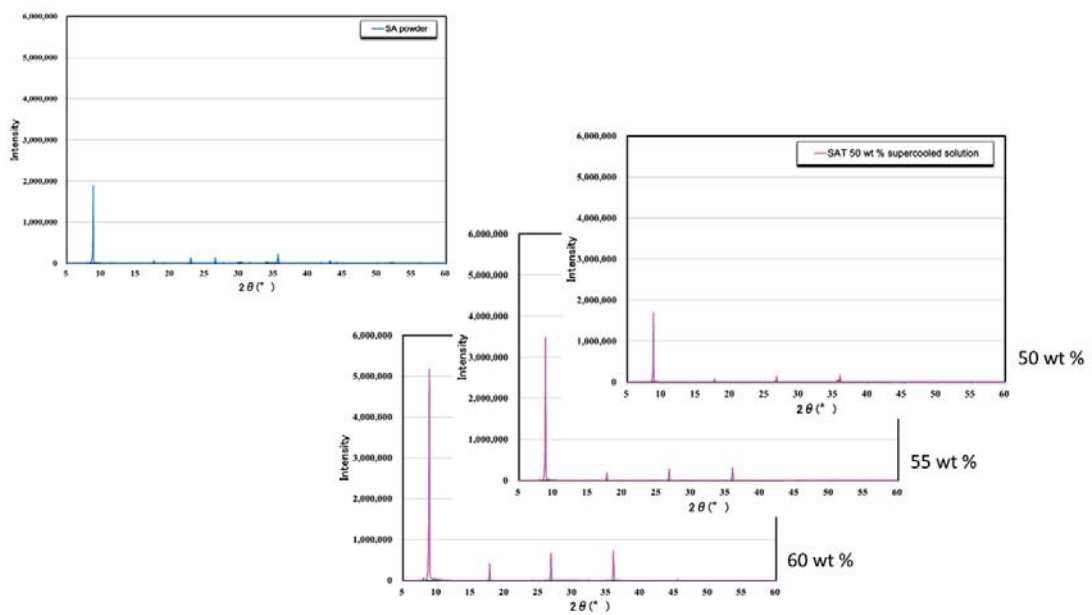


図 3.12 標準 SA 粉末と SAT 過冷却液体（試料 A）の XRD 測定

XRD 測定の結果から、SAT 過冷却液体（60、55、50wt%）では、SA の結晶が存在していると判定した。

図 3.13 に示すように、SAT 過冷却液体の濃度の増加とともに、XRD の $2\theta = 8.8^\circ$ の回折強度は、増加することがわかった。その他の回折 ($2\theta = 17.6^\circ$ 、 26.5° 、 35.6°) は、同様に濃度に応じた強度変化を示した。このことから、過冷却液体中の酢酸ナトリウムの濃度は SA の結晶とクラスターの量に比例していることがわかる。

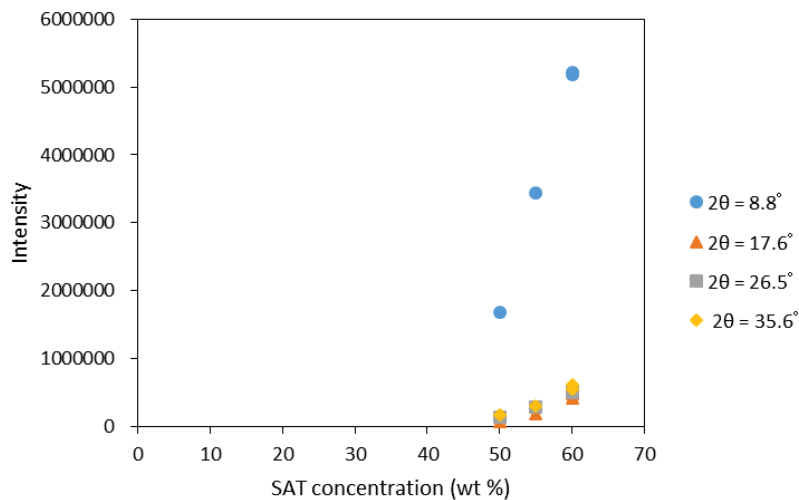


図 3.13 SAT 過冷却液体（透明、試料 A）の XRD 回折強度の SAT 濃度依存性

SA 粉末と各々の濃度の SAT 過冷却液体における $2\theta = 8.8^\circ$ の強度をもとにした XRD の相対強度の 2θ 依存性を、図 3.14 に示す。

上記、相対強度は 2θ が大きくなるとともに増加した。SAT 濃度の比較的低い水溶液では、SA 粉末の相対強度の値に近いことがわかった。SAT 濃度が比較的薄いクラスターの場合、すりつぶされた SA の粉末のように配向性がほとんどなく、ランダムであると考えれば説明がつく。

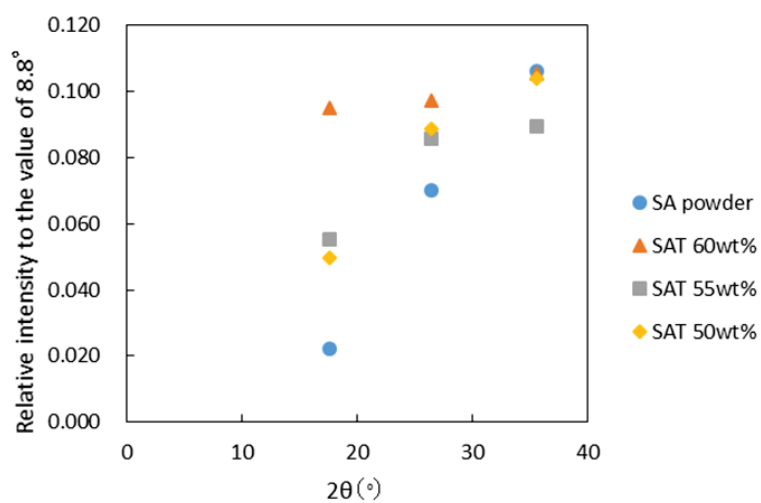


図 3.14 SA 粉末と各々の濃度の SAT 過冷却液体（試料 A）における $2\theta = 8.8^\circ$ の強度をもとにした XRD の相対強度の 2θ 依存性

3.2. SAT 水和化の考察

XRD 測定から、酢酸ナトリウム水溶液の過冷却液体は、SA から構成される結晶性クラスターを含むことがわかった。

SA 1 個に対して水和水となりうる水の量は、過冷却液体の濃度から算出できる。SA の濃度変化に対し、水和水になることができる水分子数の変化を計算した。その結果を、図 3.15 に示す。

例えば 20 wt% の SA の場合には、SA が 2.5 mol/L、 H_2O が 44 mol/L になり、 $H_2O/SA = 18.2$ となる。また、20wt% の SAT の場合には 33.2 となる。

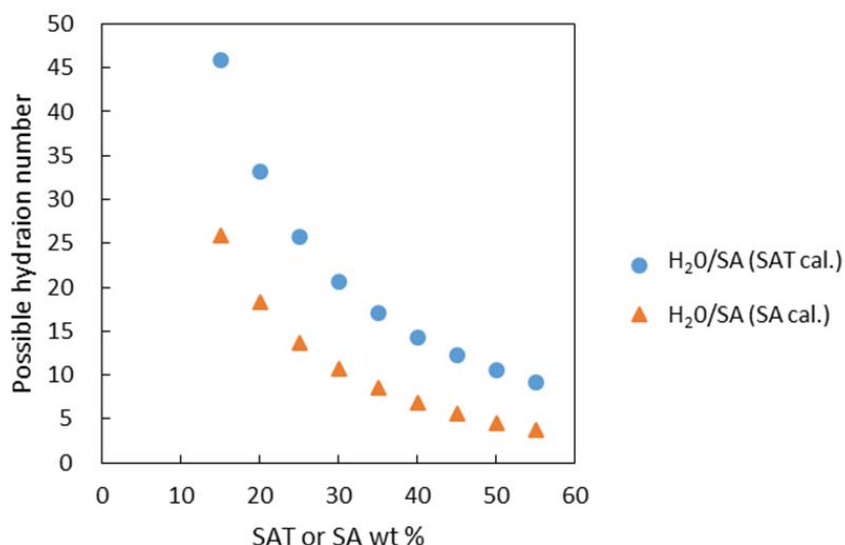


図 3.15 過冷却液体における水和数になる可能性の数の SAT、SA 濃度依存性
● SAT 濃度から計算、▲ SA 濃度から計算

図 3.15 の水和水になる可能性の数の SA 濃度依存性から、SA が低濃度領域では水和水になる可能性の数が非常に多くなり、SA は完全解離している領域であると考えられる。一方 SA が高濃度領域では、水和水になる可能性の数は少なくなり、SA がある程度水和している、または十分水和している領域になると考えられる。その場合、SA は会合せざるをえない。つまり、SA 濃度が高濃度領域では、水和の不足分が SA のクラスター化で処理しているとみることができる。一般に酢酸ナトリウムの希薄水溶液では酢酸イオンとナトリウムイオンが解離しており、そこから結晶化する場合には SAT が生成する。この過程は、溶液中の水分子の濃度が変化しない条件での状態変化である。しかし、上の図で見られるように、過冷却液体である濃厚水溶液では酢酸ナトリウムの解離は希薄溶液よりも不利になる。また SA あるいは SAT が結晶化した場合に溶液中の水分子濃度が大きく変化し、このことが結晶の生成、溶解の平衡に影響する。このように、過冷却液体と希薄溶液のイオン組成の違い、水溶液中の水濃度の違いによって、希薄溶液からは SAT 結晶が析出する一方、過冷却液体では SA が結晶性のクラスターとして生成する。

クラスターの荷電状態が、ゼータ電位の測定結果からわかっている。さらに SAT 水溶液の電気伝導度を調べれば、イオン数を反映した結果が得られると考えられる。そこで、30°Cにおいて測定した各濃度における SAT 水溶液と電気伝導度の関係を、図 3.16 に示す。これは図 3.5 の SAT の結果を抽出したものであり、以下の通り解離についてより定量的な議論の材料となる。

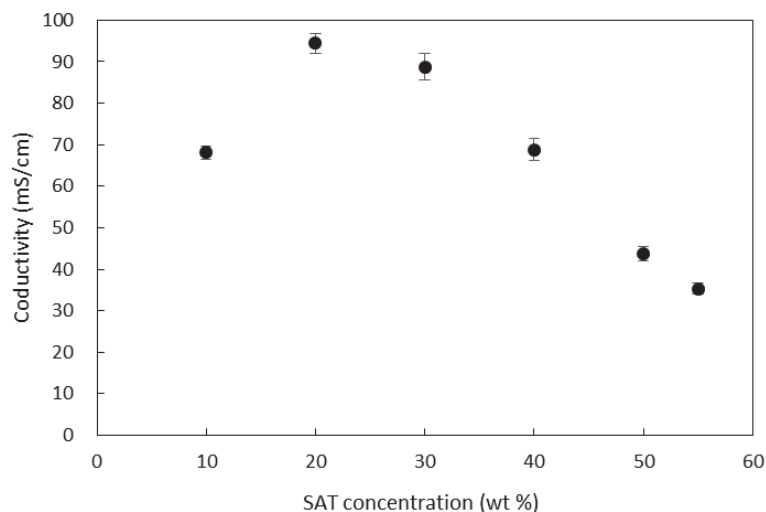


図 3.16 電気伝導度の SAT 濃度依存性 (30°C)

図 3.16 から SAT 水溶液は、20wt%の濃度で電気伝導度が最大になることがわかった。酢酸イオンとナトリウムイオンへの解離が濃度にかかわらず同じ平衡定数でおきていれば、SA 濃度に対して溶液の電気伝導度は比例するはずである。しかし、20wt%以上の濃度ではイオン解離が抑えられており、酢酸イオンとナトリウムイオンの会合が進んで、実質的な電気伝導に関与するイオン数が減少したと推定される。ここで示すピーク位置の水溶液濃度(約 20wt%)は、 CH_3COO^- と Na^+ が最も多くイオンが存在する濃度であり、これより高濃度では濃度に応じて凝集が進む。このため会合した酢酸ナトリウムが生成し、これによって結晶性クラスターの生成がおこる。すでに示したように、ゼータ電位の結果が、電位が 0mV 付近であり、これは溶質のクラスターとしての凝集が顕著におきているという説明と矛盾しない。

表 3.1 に示すように、結晶中の SA の Na^+ イオンが 6 つの酸素原子に囲まれている。この点は、複数の X 線結晶構造解析の論文に共通して記載されている [11, 12]。SA 結晶中では、 Na^+ イオンは 6 つの酸素原子が囲んでいることが記載され、そのうち 2 つの酸素原子は一つの CH_3COO^- イオンのものであり、他の 4 つは他の CH_3COO^- イオンの酸素原子である。このように CH_3COO^- がナトリウムイオンを共有する形でネットワークを形成し、結晶構造を安定化している。

SA II 型の結晶中心部はこの構造によって形成されている。しかし、クラスター端部の Na^+ イオンは 1 つの CH_3COO^- 以外の 4 つの配位座には水の酸素原子が配位することで安定化している。すなわち、SA の結晶性クラスターの端部のみが水和している。したがって、クラスター端部の SA 分子数 $\times 4$ 個がクラスターに含まれる水和水の数となる。したがって、クラスター端部の SA 分子数を算出できれば、クラスターの水和に必要な水の量が求めら

れる。SA の結晶には、図 3.17, 3.18 に示すように、I 型、II 型の二つの結晶構造がある。

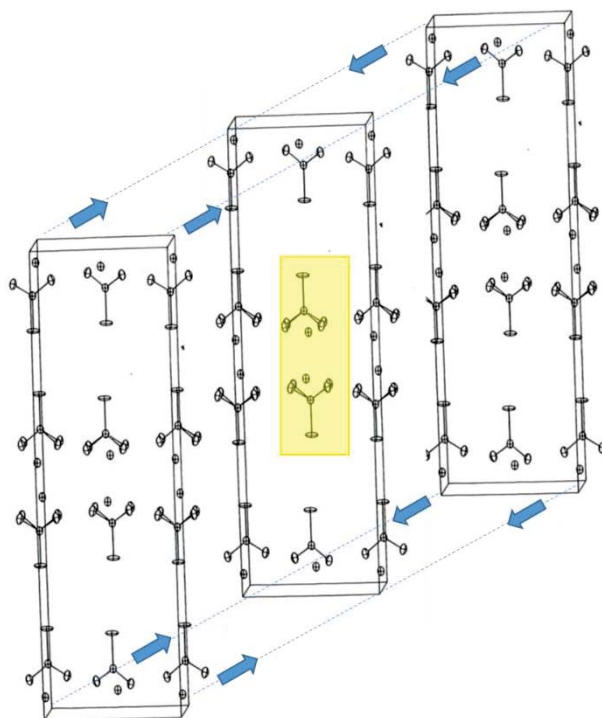


図 3.17 SA II 型結晶構造モデル

図 3.17 の SA II 型のように、ユニットセルが 3 枚重なっているクラスターを仮定すれば、結晶内部の SA は 2 個のみで、それ以外は端部となる。全体 SA は 36 個に対し、結晶内部の SA は 2 個であることから、その比率は 2 個/36 個となる。また、モル重量は、 $36 \times 82.03 = 2953.08$ になる。

34 個の SA は、Na が SA 以外に 4 つの O があることで安定化するので、配位するべき水の数は $34 \times 4 = 136$ となる。つまり、136 個であることがわかる。クラスター全体で、SA 分子当たりになると、 $136/36 = 3.8$ となる。SA の結晶のこのクラスターモデルが過冷却液体として水和するには、分子数の 3.8 倍の水が必要となる。これよりも結晶が大きくなれば、SA 分子数に対する水和水は減る。

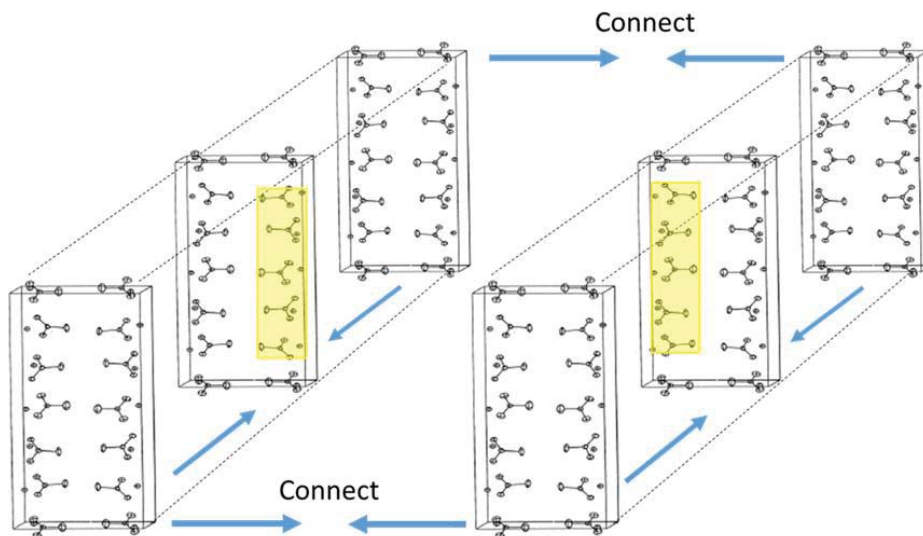


図 3.18 SA I 型結晶構造モデル

SA I 型である図 3.18 のユニットセルで 6 枚重なったクラスターモデル（総分子数 84 個）では、結晶内部の SA は 10 個で、それ以外は端部となる。つまり分子数比で示すと、10 個/84 個となり、74 個の SA は、Na が SA 以外に 4 つの O があることで安定化する。よって、配位する水の数 $74 \times 4 = 296$ 。全体の分子数との比は、 $296/84 = 3.52$ となり、SA の I 型モデルでは 3.5 個の水和水で安定化することになる。

したがって、I 型 (3.5 個) の方が II 型 (3.8 個) より、少ない水和水を含む構造である。

具体的に、図 3.17 に示すような SA II 型の SA クラスターの Z 軸方向の成長に関するモデルを示したのが、図 3.19 である。

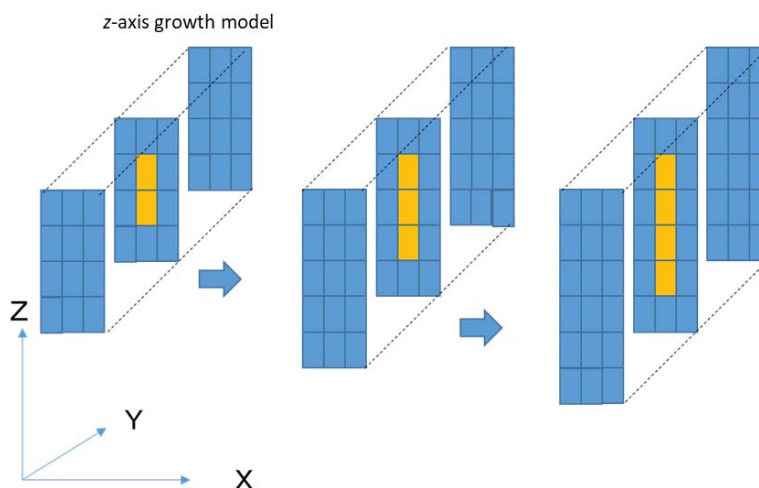


図 3.19 SA クラスターの Z 軸方向の成長

これを拡張し、中心部を3個で縦に成長させてみれば、9個分のSAが結合して、全体が45個、中心部が3個となる。42個の端部のSAの持つNa⁺イオンが安定化するには、42x4個の水が必要となり、168個必要となる。さらに成長させ、9個足すと、54個のSAになる。この形で増やしていくと結晶は縦方向に伸びたモデルとなる。

SA クラスターの X 軸方向の成長に関するモデルを示したのが、図 3.20 である。

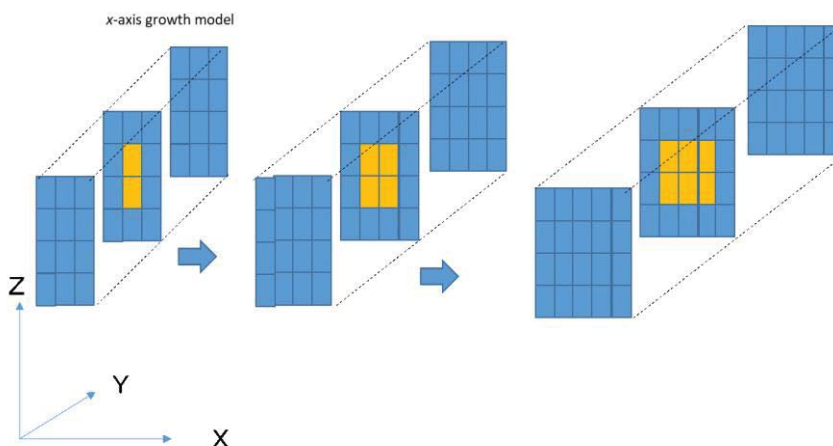


図 3.20 SA クラスターの X 軸方向の成長

図 3.19, 3.20 のモデルから、Z 軸方向の成長におけるクラスターの SA 構成数に対する余剰水量 (SAT55wt%)、X 軸方向の成長におけるクラスターの SA 構成数に対する余剰水量 (SAT55wt%) を計算した。その結果を、表 3.3、図 3.21 に示した。

表 3.3 SA クラスター構成数の X、Z 軸方向成長における余剰水の計算 (SAT55wt%)

Growing model	Total number of SA in a cluster	Number of internal SA in a cluster	Number of hydration water required for a cluster	Molar weight of a cluster (g/mol)	Molar number of cluster/L	Molar number of water required for hydration of all cluster	Water required for hydration (g/L)	Total water (g/L)	Excess water (g/L)
X-axis growth	36	2	136	2953	0.1862	25.3	455.9	450	▲ 6
	48	4	176	3937	0.1397	24.6	442.5	450	7
	60	6	216	4922	0.1117	24.1	434.5	450	16
	72	8	256	5906	0.0931	23.8	429.1	450	21
	84	10	296	6891	0.0798	23.6	425.3	450	25
	96	12	336	7875	0.0698	23.5	422.4	450	28
	108	14	376	8859	0.0621	23.3	420.2	450	30
	120	16	416	9844	0.0559	23.2	418.4	450	32
132	18	456	10828	0.0508	23.2	416.9	450	33	
Z-axis growth	36	2	136	2953.1	0.1862	25.3	455.9	450	▲ 6
	45	3	168	3691.4	0.1490	25.0	450.6	450	▲ 1
	54	4	200	4429.6	0.1242	24.8	447.0	450	3
	63	5	232	5167.9	0.1064	24.7	444.4	450	6
	72	6	264	5906.2	0.0931	24.6	442.5	450	7
	81	7	296	6644.4	0.0828	24.5	441.0	450	9
	90	8	328	7382.7	0.0745	24.4	439.8	450	10
	99	9	360	8121.0	0.0677	24.4	438.9	450	11
108	10	392	8859.2	0.0621	24.3	438.1	450	12	

These calculations were conducted for 1 L of SAT 55 wt % solution. ▲expresses negative value

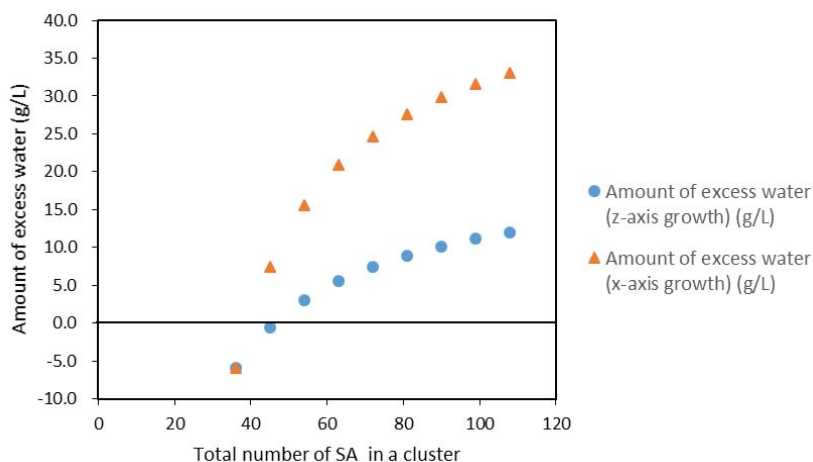


図 3.21 SA クラスタ構成数の X、Z 軸方向成長における余剰水量 (SAT55wt%)

濃度 55wt%の溶液で生成する結晶性クラスターサイズと溶液に残存した水分子との関係を図 3.21 にプロットした。含まれる SA の分子数を横軸に、表 3.3 で求められた溶液に残った余剰水量を縦軸にとっている。クラスターが Z 軸方向に成長する場合、クラスターの構成分子数に対する余剰水量に関しては、構成する SA 分子数が 45 個以下では、余剰水量がマイナスになり、クラスターの存在が不可能となる。一方、クラスターを構成する SA 数が約 45 個を超えると、余剰水量が発生する。また、クラスターを構成する SA 数が多くなるほど、余剰水量は多くなることがわかる。過冷却溶液中の結晶性フラクションの含有率が同じ場合には、サイズの小さいクラスターが多数個あるより、大きなクラスターが少数ある方が、余剰水が多くなり、エントロピー的により安定になる。また、SAT55wt%の場合、X 軸方向の成長におけるクラスターの SA 構成数に対する余剰水量の関係も類似の結果を与える。具体的には、クラスターを構成する SA 数が約 40 個以下では、水量が不足している一方、クラスターを構成する SA 数が約 40 個を超えると、余剰水量が発生する。また、クラスターを構成する SA 数が多くなるほど、余剰水量は多くなることがわかる。一方で、成長する軸方向によって余剰水量そのものには違いが生じ、クラスター SA の構成数が大きくなると図 3.21 の二つのプロットは乖離する。例えば、クラスター SA 構成数を 110 でみた場合、Z 軸方向の成長におけるクラスターの SA 構成数に対する余剰水量と比較すると、X 軸方向の成長における余剰水は、Z 軸方向の成長における余剰水に比べ、3 倍以上になる。X 軸方向の成長における余剰水は、Z 軸方向の成長における余剰水より多いことがわかった。従って、X 軸方向の成長の方が Z 軸方向の成長より、会合がより進んだ状態であるため、余剰水量が多くなっている有利な成長方向であるといえる。なお、Y 軸方向の成長に対しては、X 軸方向の成長と同じ結果を与える。図 3.22 に、Z 軸方向の成長におけるクラスター SA 構成数に対する余剰水量の SAT 濃度依存性を示す。

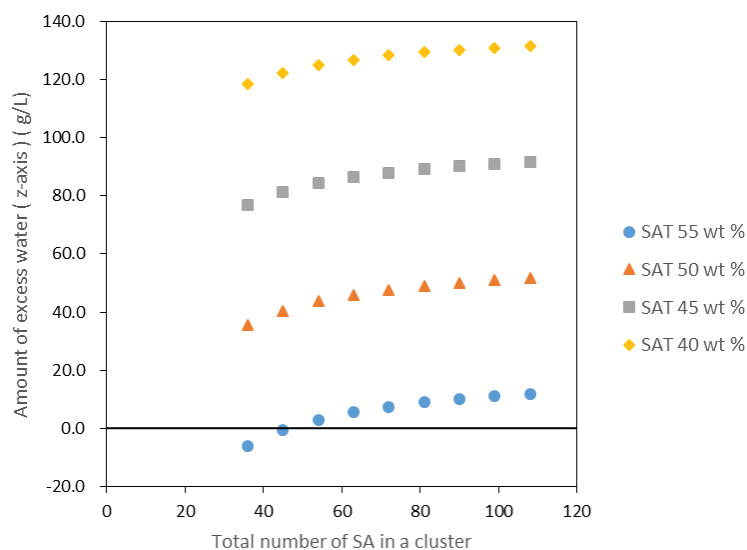


図 3.22 SA クラスタ構成数に対する余剰水の SAT 濃度依存性 (Z 軸方向の成長)

容易に予想できるとおり、SA 構成数に対する余剰水量は、SAT 濃度が低くなるとともに多くなり、例えば SAT55wt%より SAT40wt%の方が、SA 構成数にかかわらず余剰水量が多くなる。

「SAT とは異なり、水を結晶内にもたない SA クラスタからどのように、結晶水を 3 つ持つ SAT ができるのか」という疑問に対して、SA がどのような現象を経て SAT が生成するのか、水和数に関する文献をベースに、以下で考察する。

様々な手法を用いて Na^+ イオン、 CH_3COO^- イオン、 Ag^+ イオンの水和数が測定され、表 3.4 のように報告されている。

表 3.4 水和数に関する参考文献一覧

Hydration number				
Ion	First shell	Second shell	Method	Reference
Na^+	5		ab initio	[16]
CH_3COO^-	10		1D-RISM integral equation method	[17]
Ag^+	6		ab initio	[18]
Ag^+	4	8	ab initio	[19]

表 3.4 から、イオンに解離した酢酸ナトリウム 1 個あたり、15 個の水分子が水和している (Na⁺イオン : 5 個、CH₃COO⁻イオン : 10 個) [16, 17]。

また、1 つの Ag⁺イオンは 6 個の水和数を有する [18, 19]。

SA が 2 分子会合した場合、Na⁺や酢酸イオンの酸素原子への水和水は減る。仮に上記の水和水が半分でよいという仮説が成立した場合、水和数は、7.5 個となる。さらに、SA クラスターが最も大きい場合を想定したとき、詳細について前述したが、水和数は 3.5~3.8 個である。ただし SAT の場合、必要な結晶水は、3 個である。上記で述べた内容を、図 3.23 に棒グラフ化して示す。

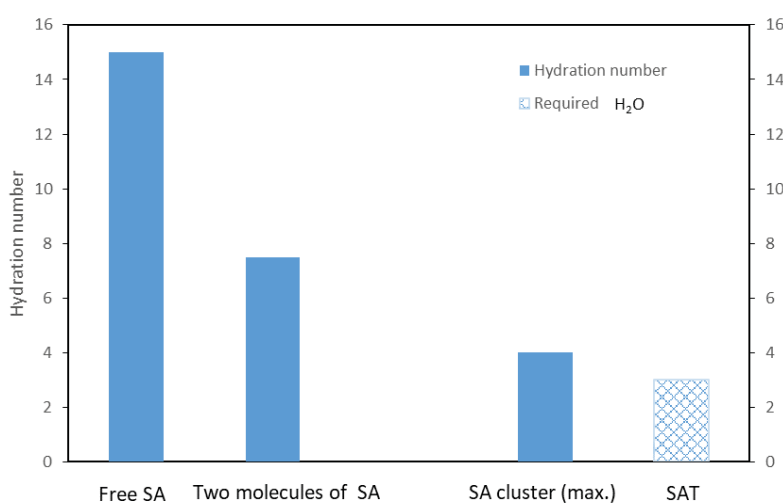


図 3.23 SA の水和数になる可能性の数、及び SAT に必要な水の数

SA は、結晶端部で水和することで、エネルギー的に大きな意味がある。過冷却液体中で、SA のクラスターが浮かんでいるが、SAT は結晶内部の水素結合でエンタルピーの面で十分大きな利得がある。よって、水和することで安定化することにより、結晶化して析出する方が安定なので、結晶化して析出したと考えられる。

なお、SAT 過冷却液体中のクラスター (凝集粒子) が SA の結晶構造であることを、XRD 測定により明らかにした。

図 3.24(a) は Green らによって報告された酢酸ナトリウム水溶液の相図 [20] である。本研究で得られた成分の正しい帰属をこれに加えた相図を図 3.24(b) に示した。具体的には、図 3.24(a) における③と⑥の相成分の誤りを正し、それ以外の成分についても詳細を付記した。ここでは過飽和領域 (図 3.24(b) における③) の 10°C から 55°C の間が、SAT の過飽和領域である。横軸を重量比にとっているため、10°C から 55°C で約 2 倍の濃度になり、過飽和比 (1.90~1.10) に対応する。

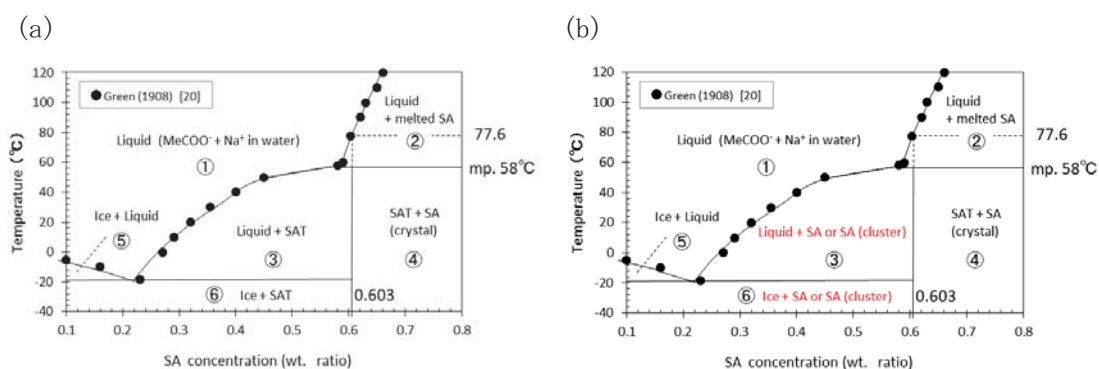


図 3.24 SA 水溶液の相図 (a)Green によるもの[20]、(b) 本研究の結果に基づいて成分を修正したもの ①SA 溶液、100%液体の領域、② 液体と SA 融解の領域、③液体と SA クラスターの領域、④SAT と SAT 結晶の領域、⑤氷と SA 液体の領域、⑥ 氷と SA 固体、SA クラスターの領域

3.3. DSC 測定

過飽和状態の溶液に結晶性の大きなクラスターが多量にあるということは、溶質(酢酸ナトリウム)の多くは溶液に溶解した状態から直接結晶化して潜熱を放出する、という従来からのシナリオの正当性に、疑問をなげかける。この定量的な関係を明らかにするために、強制発核させた結晶物サンプル(試料 C)を作成し、DSC 測定装置を用い、SAT 吸熱ピーク、融解潜熱量の測定を行った。結晶化した試料 C を昇温により融解すれば、結晶化で生じた潜熱と同じ熱量を吸熱条件で示すと考えられる。DSC 測定における温度プロファイル(吸熱ピーク)を図 3.25 に示す。

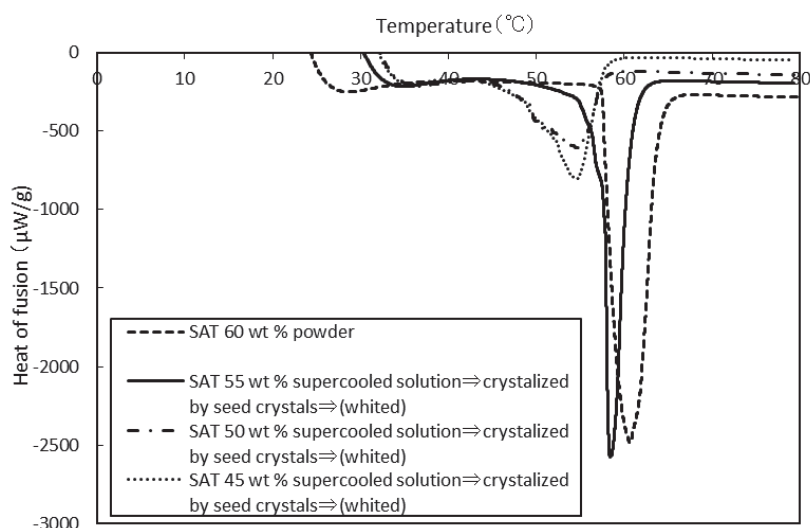


図 3.25 SAT 溶液の融解潜熱挙動の SAT 濃度依存性 (DSC 測定)

SAT 水溶液はいずれも吸熱ピークを示した。60wt%、55wt%、50wt%、45wt%の水溶液のピーク位置はそれぞれ約 60 °C、58 °C、56°C、55°Cであり、高濃度水溶液ほど高い温度で融解した。DSC 測定の吸熱ピークの積分値から、融解潜熱量を算出した。融解潜熱量の SAT 水溶液濃度依存性を図 3.26 に示す。

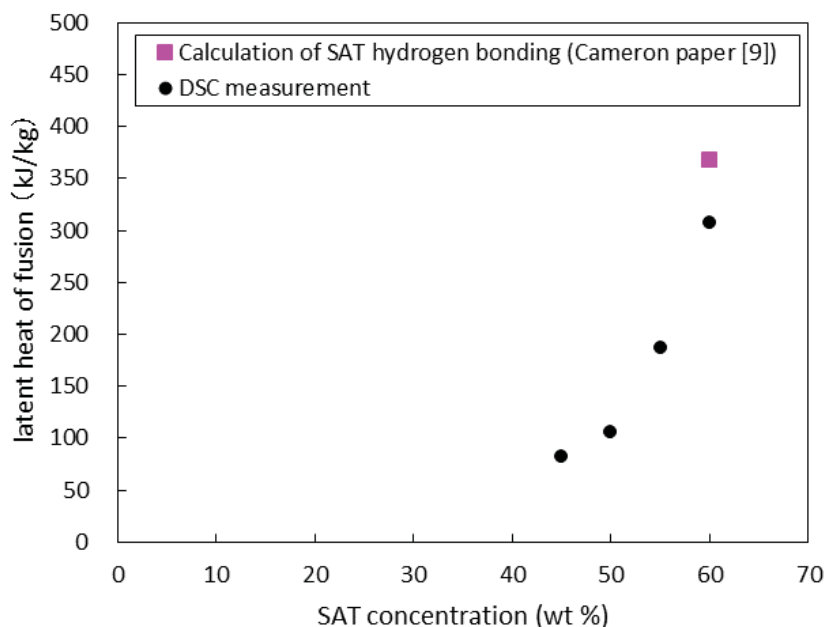


図 3.26 融解潜熱量の SAT 水溶液濃度依存性

図 3.26 からわかるように、SAT の水溶液濃度が高いほど、融解熱量が高くなった。特に 60wt% (三水和物) では、300 kJ/kg 以上と極端に高い値を示した。実際に使用する SAT 水溶液濃度である 55wt%以下では、融解熱量は約 200kJ/kg 以下となる。報告では SAT の融解潜熱の大きさは 264.0 kJ/kg [5]とされている。

Cameron ら[9]が示した SAT の結晶構造 (ユニットセル) では、水と Na^+ 、 CH_3COO^- との水素結合からなるネットワークができています。すなわち、SA と SAT の最大の違いは水素結合の有無である。SAT1 分子中あたり、4つの水素結合があり、SAT の水素結合エネルギーは、 $5\text{kcal/mol} \times 4$ で、単位セルあたりではトータル 20kcal/mol となる。最小の結晶化の仕事エネルギー (低下エネルギー) は、結晶化によって新たに生成する分子間力と上記水素結合エネルギー (20kcal/mol) の和となる。

60wt%で 1kg の SAT 溶液には SAT は 600 g で、 $600/136.08=4.41\text{mol}$ となる。この溶液で、DSC 測定値 307kJ/kg をモルあたりに換算すると、 $307\text{kJ/kg}/4.41\text{mol/kg}=69.6\text{kJ/mol}$ であり、これは 16.6kcal/mol に相当する。上記の水素結合ネットワークの 20kcal/mol と比較すると、約 83%であることがわかる。計算値と実験値との違いには、複数の理由が考えられるが、大きな点として以下の点があげられる。

DSC 測定の結果は、固体の結晶状態で、低温からスキャンを開始し、融解に相当する吸熱ピークを観測している。主として結晶状態での水と Na^+ , CH_3COO^- との水素結合を切るのに必要な熱量を評価している。DSC ピークの熱量の測定値、水素結合エネルギー計算値の差異の原因は、SAT 水溶液から結晶化により試料 B が生成する過程で、1) 量論量である酢酸ナトリウム 1 分子について 3 分子が含まれていない可能性、2) 急速な結晶化等の理由で 100% の結晶化が起こっていない可能性がある。後者については、100% の結晶化が起こるのは、すべての SAT がきれいに 4 つずつの水素結合を持てるには、系全体が完全な結晶になった場合であり、放射状に結晶化したりすれば、一部の SAT は水素結合を十分に形成できないこともありえる。今回の発熱量の計算値に対する DSC 測定値が、約 83% になってしまうことも、このような要因によるものとしてある程度は予測できる。また、上記の計算には、析出した結晶の端部の構造を含めておらず、巨大な結晶で端部構造の影響を無視できるものと仮定している。

3.4 結論

溶液中のクラスター（凝集粒子）が、過冷却液体のサンプルの中で、ランダム配向して存在させるサンプル作製方法を用い、XRD 測定で、その SAT 過冷却液体のクラスター構造を調べた。SA 粉末の XRD 測定結果と比較した場合、SAT 過冷却液体のクラスターの成分は SA であり、SAT ではないと判定した。SA には、5 つのメインピークがある中で、1 つのピークが観測されなかったが、XRD 測定結果をみると、同様の条件での XRD 測定における類似したピークの消衰も確認されているため、同様のことが起こったと判断した。

次章で述べる電気発核のメカニズムは、電極から溶出した Ag^+ イオンによるクラスター水和水の脱水であることを明らかにしている。それならどのように SA が 3 個の結晶水を有する SAT に最終的に安定化するのかという疑問が生じる。そこで結晶構造やその水和水を基に評価を行い、濃厚水溶液に固有の現象であることを考察した。

SAT と SA の結晶構造の最大の差は、水素結合の有無である。この水素結合が生成することで、放出されるエネルギーが SAT の潜熱に相当する。この大きさは、水素結合の数から約 20 kcal/mol と見積もられるが、DSC の測定による発熱は 16.6 kcal/mol と 83% 程度であることが分かった。これは結晶の完全性の度合いを表していると推定した。

SAT 過冷却液体中のクラスターが、従来考えられていた SAT ではなく、SA であることを XRD 測定により明らかにしたことから、従来示されてきた SA 濃度と温度の相図の一部を見直した。

Appendix

表 3.5 に、SAT 粉末と、過冷却液体から結晶化した SAT (すり潰しなし) の XRD の $1/100^\circ$ ほどのメインピークの強度データを示した。 $2\theta = 11.4^\circ$ 、 16.9° 、 29.7° のピーク周辺のデータを、5500 のデータポイントの中から取り出し、最も高いデータ値をマーキングして示した。これらの最も高いピーク値の傾向を示すと、以下のようなになる。高い濃度の SAT 溶液においては、SAT 粉末データに近い値である。SAT 溶液濃度を変えて結晶化した同様の SAT 結晶においては、SAT 溶液濃度に対して、ヒステリシスをもつことがわかる。これは、残留水によるものであると考えられる。

表 3.6 に、SA 粉末と SAT 過冷却液体の XRD の $1/100^\circ$ ほどのメインピークの強度データを示した。 $2\theta = 8.8^\circ$ 、 17.6° 、 26.5° 、 35.6° のピーク周辺のデータを 5500 データポイントの中から取り出し、最も高いデータ値をマーキングして示した。最も高いピーク値の傾向として、低濃度の SAT ほど 2θ は、より小さくなることがいえる。表 3.5 に示したように、強制結晶化した場合とは逆の傾向を示すことがわかった。

表 3.5 過冷却液体から結晶化した SAT (すり潰しなし) の XRD 強度データ

2θ (°)	SAT powder	SAT 60 wt % supercooled solution⇒crystallized by seed crystals⇒ (whited)	SAT 55 wt % supercooled solution⇒ crystallized by seed crystals⇒ (whited)	SAT 50 wt % supercooled solution⇒ crystallized by seed crystals⇒ (whited)	SAT 45 wt % supercooled solution⇒ crystallized by seed crystals⇒ (whited)	
11.4		19581	10104	8046	6804	7802
11.41		21384	9789	10998	6857	8806
11.42		24570	10630	13779	6943	9163
11.43		27145	12552	15416	6731	9533
11.44		29754	16995	16463	6697	9919
11.45		32360	23403	18882	6984	9273
11.46		36081	32525	21261	7628	8299
11.47		42312	45902	25512	8343	7878
11.48		47798	59693	31383	9177	7256
11.49		51850	71495	36473	10450	6519
11.5		58120	74590	43295	11338	6595
11.51		66906	67042	48397	13795	7075
11.52		71646	61845	51078	19067	7980
11.53		72374	60766	56051	22053	9788
11.54		74940	57898	68459	19589	11089
11.55		73855	62193	79573	20243	10681
11.56		68446	77493	95664	23069	10677
11.57		58785	99742	116628	30069	10809
11.58		43773	118407	132726	42165	10890
11.59		31697	129733	147486	50907	12288
11.6		21561	130065	165769	59738	14353
11.61		13591	114704	178203	65724	17445
11.62		8651	101770	196860	72042	20235
11.63		6098	95755	188188	84120	21450
11.64		5285	84963	145456	91952	22533
11.65		4807	73950	109321	80793	25096
11.66		4621	62107	78710	63230	30030
11.67		4325	43801	45490	56396	37638
11.68		4213	30999	23071	46998	50765
11.69		4162	21704	12632	36582	66730
11.7		4149	11899	8606	35770	77310
11.71		4128	7225	7297	38270	84517
11.72		3979	5991	6473	41229	93066
11.73		4067	5506	6093	51051	98081
11.74		3925	5450	5981	64620	82469
11.75		3894	5297	5707	59776	62392
11.76		3899	5072	5568	53461	47346
11.77		3876	5101	5434	49753	31450

Continue

16.96	20219	29088	10401	20729	22714
16.97	22951	29009	12868	25528	34527
16.98	25695	30087	17599	28772	46532
16.99	26863	34708	23670	29333	48081
17	28511	41286	30194	27739	39682
17.01	31260	47023	37626	28042	33965
17.02	33120	51633	44524	32987	38255
17.03	33457	56502	50074	41768	44627
17.04	33519	67147	56993	48208	50206
17.05	34676	83336	66756	55840	59755
17.06	33650	94331	75259	72282	77027
17.07	29647	88706	80766	83056	95746
17.08	23914	82319	91185	81393	98727
17.09	19362	98071	115547	91342	92537
17.1	15654	121518	140293	122237	96291
17.11	12797	134871	137534	175394	108841
17.12	9560	144903	109873	262388	117143
17.13	6584	168593	102690	339105	114780
17.14	4747	177605	112708	351592	129439
17.15	3986	144404	100585	345026	182719
17.16	3489	103682	67057	377302	247968
17.17	3322	87522	43327	430860	274398
17.18	3382	83156	36198	392241	307131
17.19	3042	62708	30049	305882	367410
17.2	3163	35283	19063	248002	416559
17.21	3190	15808	9918	234145	440951
17.22	3110	9654	7181	192374	436718
17.23	3001	7355	5858	125817	369389
17.24	3061	6295	5203	79353	282633
17.25	3001	5953	4838	59318	241296
29.7	39051	6548	3714	4907	3758
29.71	45466	6483	3724	5003	3763
29.72	51693	6337	3701	5212	3859
29.73	58527	6273	3793	5622	3852
29.74	65691	6987	4271	5449	3977
29.75	76027	8667	4983	4825	4615
29.76	86998	10509	4977	4603	5343
29.77	101067	12077	4732	4694	6162
29.78	113842	12382	4777	4844	5815
29.79	123945	12319	5415	4553	4785
29.8	137035	12524	6236	4347	4187
29.81	146027	13317	6077	4422	4153
29.82	139382	15291	5747	4477	4009
29.83	118546	17780	6658	4962	4303
29.84	94175	22358	8359	5580	4788
29.85	75300	28623	10629	6281	4958
29.86	65908	31547	13335	6747	4759
29.87	63676	28575	15500	6936	4303
29.88	66087	25262	17478	7033	4274
29.89	64931	25313	20831	7455	4450
29.9	55415	25057	23452	7910	4504
29.91	40587	24735	19461	9365	4325
29.92	26232	24729	12655	11468	4082
29.93	16133	26642	9654	13380	3883
29.94	10381	24538	9415	12215	4066
29.95	7938	18055	9911	8896	4549
29.96	6645	14167	10816	6898	5391
29.97	6076	12850	12631	6214	7186
29.98	5414	11890	12312	6301	8323
29.99	5058	10613	9039	6936	6965
30	4746	9769	5634	7983	5048

表 3.6 SAT 過冷却液体の XRD 強度データ

2θ (°)	SA powder	SAT 60 wt % supercooled solution	SAT 55 wt % supercooled solution	SAT 50 wt % supercooled solution
8.8	818978	2256111	1769629	1617312
8.81	1076068	2650826	2201636	1691915
8.82	1350307	3086587	2664464	1526531
8.83	1656218	3544475	3094820	1236609
8.84	1898989	4013792	3441273	877139
8.85	1858047	4466504	3474296	562804
8.86	1608510	4876639	3193952	348295
8.87	1234734	5107829	2678376	220073
8.88	827172	5178223	1994258	144269
17.6	30368	19538	21114	14520
17.61	39901	22723	24026	16471
17.62	51505	26463	27784	19131
17.63	61434	29850	32055	21964
17.64	69257	33992	37055	25462
17.65	69634	40442	43638	29553
17.66	63785	49849	50693	34482
17.67	53177	61836	58485	41390
17.68	41856	75402	67251	51181
17.69	34812	89818	76891	62499
17.7	28864	109376	90690	75608
17.71	20480	134100	110445	83880
17.72	12001	164367	136796	78772
17.73	6680	196000	159606	64451
17.74	4563	230128	178517	53182
17.75	3917	275800	190696	48787
17.76	3525	328001	183793	43541
17.77	3305	374923	159858	33582
17.78	3120	403781	133009	22735
17.79	3116	414040	114656	15611

Continue

26.5	47360	11619	11859	18110
26.51	61153	11754	11597	16775
26.52	85718	12031	11833	14801
26.53	116664	12401	12185	13614
26.54	137690	12902	13077	13870
26.55	140296	13082	13645	15111
26.56	139765	13856	14767	16248
26.57	133401	14661	15705	17977
26.58	106617	15434	17298	20741
26.59	77742	15977	19122	24209
26.6	69847	17377	21429	28504
26.61	70996	18855	24980	33453
26.62	68332	20957	30349	37311
26.63	65959	23178	36610	38523
26.64	57441	25665	43450	37238
26.65	38666	29881	49467	36916
26.66	19814	34940	54032	39125
26.67	10480	41598	57028	45666
26.68	7302	48558	58881	55564
26.69	5989	57684	63752	70015
26.7	5327	70472	74488	87538
26.71	4939	90694	91933	110333
26.72	4638	119431	120182	135706
26.73	4252	154869	156873	149915
26.74	4105	196845	203089	138276
26.75	4021	251081	247569	106926
26.76	4011	320081	280579	78599
26.77	3843	409628	295075	67813
26.78	4016	515387	274772	70588
26.79	3793	599173	226943	77802
26.8	3825	652262	179678	79879
26.81	3756	663302	156242	68283

Continue

35.6	121494	10761	9214	28354
35.61	163179	10764	9395	28395
35.62	201941	10952	9728	25384
35.63	223284	11212	9723	19455
35.64	228938	11517	9881	14677
35.65	209238	11818	9989	12597
35.66	158831	11816	10516	11953
35.67	103181	11825	10631	12114
35.68	71008	11895	11059	12614
35.69	65921	12273	11554	13655
35.7	76734	12460	12049	14680
35.71	91080	12555	12793	16663
35.72	99672	12942	13963	19330
35.73	101772	13585	15121	23824
35.74	95139	14001	16371	30013
35.75	74174	14842	18892	38986
35.76	45901	15422	22690	48922
35.77	25988	16310	28127	58093
35.78	16103	17563	35266	62434
35.79	12090	19391	41819	57915
35.8	10420	20802	47795	47662
35.81	9100	22855	53250	37588
35.82	8475	25826	54194	32827
35.83	7786	28766	49313	33333
35.84	7471	31745	42848	38705
35.85	7181	34563	39262	46869
35.86	6928	37876	40607	56982
35.87	6610	43030	46075	68189
35.88	6285	50297	55779	78761
35.89	6354	61790	69427	91386
35.9	6226	81425	86999	111048
35.91	6183	105561	109267	139066
35.92	6075	132110	139786	167911
35.93	6231	161062	180939	176139
35.94	6156	204088	230706	149810
35.95	6111	272958	277747	107236
35.96	6166	370231	308102	74861
35.97	6150	492555	307002	58574
35.98	5962	611238	263609	55727
35.99	5776	698824	197397	62324

参考文献

- [1] C.J.Andrews, How Do Plants Survive Ice?, *Annals of Botany*, 78 (1996) 529-536.
- [2] M.D.Ediger, C.A.Angell, S.R.Nagel, Supercooled Liquids and Glasses, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13200-13212.
- [3] T.Kawasaki, K.Kim, Identifying time scales for violation/preservation of Stokes- Einstein relation in supercooled water, *Science Advances* 3(8) (2017) e1700399.
- [4] J.Guion, M.Teisseire, Nucleation of SAT in thermal heat storage Cycles, *Sol. Energy* 46 (1991) 97-100.

- [5] Z.Ma, H.Bao, A.P.Roskilly, Study on solidification process of SAT for seasonal solar thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 99-107.
- [6] H.Machida, T.Sugahara, I.Hirasawa, Relationship between supercooling stability and solution structure in sodium acetate aqueous solution. *J. Cryst. Growth* 475 (2017) 295-299.
- [7] K.Sakurai, N.Yoshinaga, R.Yagi, N.Tomimatsu, K.Sano, Effect of embedding sodium acetate trihydrate on the Ag anode in an electrical nucleation cell of a supercooled latent heat storage material, *Solar Energy* 173 (2018)1306-1314.
- [8] K.Sakurai, K.Sano, Mechanism of electrical nucleation in a latent heat storage device with supercooled aqueous solution of sodium acetate trihydrate, *J.Cryst.Growth* 516 (2019) 21-33.
- [9] T.S.Cameron, Kh.M.Mannan and Md.O.Rahman, The crystal structure of sodium acetate trihydrate, *Acta Cryst. B*32 (1976) 87-90.
- [10] K.-T. Wei and D. L. Ward, Sodium Acetate Trihydrate: A Redetermination, *Acta Cryst. B*33 (1977) 522-526.
- [11] L.-Y. Hsu and C.E.Nordman, Structures of Two Forms of Sodium Acetate, $\text{Na}^+\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, *Acta Cryst. C*39 (1983) 690-694.
- [12] R.B.Helmholdt, E.J.Sonneveld and H.Shenk, Ab initio crystal structure determination of β -sodium acetate from powder data, *Z.Kristallogr.* 213 (1998) 596-598.
- [13] Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands ICDD Grant –in- Aid (1976). Mannan et al., *Acta Cryst. B*32 (1972) 320.
- [14] Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands ICDD Grant –in- Aid (1976).
- [15] J.Visser, Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands ICDD Grant –in- Aid (1977).
- [16] S.B.Rempe, L.R.Pratt, The hydration number of Na^+ in liquid water, *Fluid Phase Equilibria*, 183–184 (2001) 121-132.
- [17] M.V.Fedotova, S.E.Kruchinin, Hydration of acetic acid and acetate ion in water studied by 1D-RISM theory, *J.Molecular Liquids* 164 (3) (2011) 201-206.
- [18] C.M.Blauth, A.B.Pribil, B.R.Randolf, B.M.Rode, T.S.Hofer, Structure and dynamics of hydrated Ag^+ : An ab initio quantum mechanical/charge field simulation, *Chem. Phys. Let.* 500 (2010) 251–255.
- [19] J.M.Martínez, R.R.Pappalardo, E.S.Marcos, Study of the Ag^+ Hydration by Means of a Semicontinuum Quantum-Chemical Solvation Model, *J. Phys. Chem. A* 101 (24) (1997) 4444–4448.
- [20] W.F.Green, The “Melting-Point” of hydrated sodium acetate: solubilitycurves, *J. Phys. Chem.* 12 (1908) 655-660.

第4章

酢酸ナトリウムクラスターを含む水溶液の電気発核による三水和物結晶生成機構の解明

4.1 はじめに

酢酸ナトリウム三水和物 (Sodium Acetate Trihydrate) (SAT) 水溶液は、潜熱蓄熱材としての応用が期待される物質である。酢酸ナトリウムの濃厚水溶液は大きい過冷却度においても安定に液体状態を保ち、古くから核形成と蓄熱材としての実験報告がなされている。ここではメカニズムを議論するので、電気を通電して発核することを「電気発核 (electrical nucleation)」と呼ぶ。「電界」に発核の原因を帰する「電界発核」という呼び方は一部の発表論文にみられる。しかし、これは発核のメカニズムに言及したもので、このメカニズムの妥当性が検証されていないことから、本論文ではこれを用いないこととする。

大鉢らにより、SAT 水溶液における Ag、Cu アマルガム二極式電極セルへの直流電圧印加により電気・核形成 (電気発核) の現象確認、考察がなされている [1, 2]。しかし、安定して発核現象をくり返すことができる電気発核 (electrical nucleation) セルの電圧制御条件、そのセルの電極仕様等は明らかにはされていない。

Motoc により、塩化アンモニウム水溶液を用い、雲母、白雲母、ガラスを下地にし、直流及び交流電圧印加による結晶化の研究がなされてきている [4]。

無電場の場合、白雲母を下地にし、塩化アンモニウムの結晶成長を調べたところ、針状の結晶が生成するとともに、針状結晶に対して垂直に枝状の結晶が生成する。飽和濃度に達した後は、その枝状結晶は、幹の結晶とは分離する。これは、安定なエピタキシャル構造になるための再結晶化と解釈している。この系に直流電場をかけた場合、電界の方向に針状結晶化が生じ、電圧印加を止めると針状結晶の成長は停止し、その結晶から枝状結晶が成長してくることがわかった。よって上述の結晶化状況から、電界と電界の方向が結晶成長に影響していることを示している。

Motoc は電界が存在する場合、(根拠は不明だが) 表面自由エネルギーの増加を仮定し、強い電界がかけられたとき、摂動を防ぐ効果で電界の方向に針状結晶が成長するとした。一方、電界がない (取り除かれた) 場合、表面自由エネルギーが減少し、摂動による不安定な状態が生じたため、針状結晶全体から枝状結晶が成長し始めると主張した。電界の方向に針状結晶が成長することに関して、分子の分極における電場配向効果に触れたが、詳細を説明するにいたってはいない。また摂動に関しても、電界がなくなったときに、どうして針状結晶の方向に対して 90 度の方向に枝状結晶が成長するのが優先されるか示していない。

大鉢らは電圧印加による核生成について、電界による系の静電エネルギーの変化が核生成の付加的な駆動力となるとしており、電界はその 2 乗の大きさで系の静電エネルギーに

関与し、電界の方向は本質的に関係なく銅アマルガム電極を用いた場合、正極性でも負極性でも、核生成するとしている[1]。Ag 電極を用いた場合、プラスの電圧を印加すると、電極では Ag のアノード溶解により、Ag イオンが電極から、溶液側に溶出しているとしている。Ag イオンの溶出によって電極と溶液の界面で電気二重層が形成され、核生成に必要な電界を生み出すことにより、ここでの急な SAT の濃度勾配が発生し、核生成が生じるとしている。大鉢らは核生成には電界は必要だとしているが、電界がどう作用したことで発核につながるかは述べていない[2]。

電気核形成を理論的に調べた報告は、Kashchiev[4]、及び Dhanasekaran と Ramasamy[5]のものがある。特に、核形成に及ぼす電界の影響を従来の均一核生成理論に組み込んだのが、Kashchiev である。この理論の特徴は、電界が系に対して及ぼす影響をギブスの自由エネルギーの形で記述しているところにある。

Kashchiev の理論は、均一な外部電界が存在する中で三次元のクラスターが形成されることを仮定して、可逆仕事への電界の寄与を計算している。

最近、電気発核メカニズム解明にとって大きな一歩となる SAT 水溶液内の SAT クラスターの存在が、町田らにより明らかにされた[6]。Freeze replica という手法を用い、走査型透過型電子顕微鏡(STEM)観察により、SAT 水溶液内の 10~20nm のクラスターの存在を確認している。さらに、その凝集体が、100~200nm のサイズで存在していることも確認している。SAT 水溶液内のクラスターサイズ及び凝集サイズは、その水溶液温度が-10~20°C (過冷却度 $\Delta T=38\sim 68^{\circ}\text{C}$)) において、10~200nm の範囲にあることを示している。また粉末 X 線回折法でも、それらクラスター群は SAT の結晶構造であることが同定されたとしている。

松下らにより、過飽和状態に関して、spring 8 のビームラインを用いることにより、X 線 1 分子追跡法 (Diffracted X-ray Tracking; DXT) を応用し、飽和溶液中のイオンの動きを観察する研究が行われている [7]。

X 線 1 分子追跡法を応用し、飽和溶液中のイオンの動きを観察することに成功し、結晶核が生成する直前及び生成の瞬間において、数十 nm のイオン集合体が激しくブラウン運動していることを始めて観察した。また、この激しい運動を詳しく分析したところ、フェムトニュートンという非常に微弱な力場が存在していることも確認した。この極めて動的な溶液現象こそ、結晶化できる濃度の過飽和溶液において、イオンが激しく動くことで結晶化せずに溶液状態を保持する重要な物理因子であり、同時にこの力場が結晶核形成のトリガーであることを考察している。

そこで、大鉢らが研究した SAT の電気発核の現象、考察をベースに、より安定して発核現象を繰り返すことができる電気発核セルの作製を目標とし、応用、製品化、実用化に向けて研究を進めてきた。その結果、第 2 章に示したように、長期蓄熱 (過冷却保持) と長寿命 (発核くり返し寿命) の両立、及び発核応答性 (瞬間発核) を確保させる性能仕様を見出した[8]。

アノード Ag 電極に SAT 結晶核を埋め込むことにより、発核応答性（瞬間発核）が得られる。また発核寿命と応答性の両立においては、印加電圧を約 1.4~1.8V で制御することがポイントである。さらに過冷却保持と寿命の両立においては、結晶核埋め込み時の表面粗さ Ra 値にトレードオフであることがわかり、アノード Ag 電極の Ra 値を $0.1 \mu\text{m} \leq \text{Ra} \leq 1.0 \mu\text{m}$ の仕様にするのが重要であることを明らかにした。

これらの背景を元に、Ag 電極を用いた電気発核セルにおいて、核生成の発核待ち時間の電界依存性について調べた。また直流でアノード電極に電圧を印加した場合、アノードから Ag イオンが溶出することがわかっているが、このアノード Ag 電極の表面から必ず発核することを実験的に確認した。また溶液状態における結晶化に関して、Kashchiev がまとめた理論[9]を用いて、臨界分子数の見積もり計算を行った。さらに動的光散乱法を用いて、SAT 水溶液中における SA クラスターサイズ、ゼータ電位、電気伝導度の測定を行った。

上記条件で、アノード Ag 電極に SAT を埋め込むことにより、安定した電気発核応答性を得ることを見出し、発核応答性、寿命、長期蓄熱を実現できる電気発核デバイスを提唱した。

上述の試験法を基に、実験的、理論的側面から、過冷却潜熱蓄熱材である SAT における電気発核のメカニズムの推定仮説モデルを提唱する。

4.2. 実験方法

4.2.1 過冷却蓄熱材の作製

酢酸ナトリウム三水和物 (Sodium Acetate Trihydrate) (SAT) (分子量136.08、純度 99.5%、シグマ アルドリッチ ジャパン(株)) 500gとイオン交換水50gを混合し、70°Cで湯せんすることでSAT水溶液(55wt%、融点58°C)を作製した。なお、SAT55wt%以外の濃度の水溶液も、SAT及びイオン交換水の分量を変えて、同様な処方で作製した。

4.2.2 発核電極と評価セルの作製

Ag アノードは、Ag 棒 $\phi 2\text{mm}$ を使用した (純度 99.99%、田中貴金属(株))。また、Ag 板は 2mm 厚で、面積が 10x20mm を使用した (純度 99.98%、ニラコ (株))。

SAT の結晶粉末を Ag 棒、Ag 板の表面にちりばめ、P80 のサンドペーパーで研磨し、電極に SAT を埋め込んだ。電極表面の余分な SAT を、70°Cで 2hour の湯銭で、取り除いた。Cu アノードは、Cu 棒 $\phi 2\text{mm}$ を使用した (純度 99.9%、ニラコ (株))。その他は、Ag と同様に処理した。

一部カソードには、Ti 棒 $\phi 2\text{mm}$ を使用した (純度 99.5%、ニラコ (株))。

電極は、ゴム栓に差し込んだ。13.5ml のバイアル管に SAT55wt%水溶液を注いだ。その後、そのゴム栓をバイアル管に差し込み、封入した。Ag、Cu 棒において、アノードとカ

ソードの距離は、約 10mm をベースとした。Ag、Cu 電極の端から 20mm を水溶液に浸した。水溶液に浸漬する Ag、Cu 電極の表面積は、約 200 mm²とした。

一方、Ag 板において、アノードとカソードの距離は、約 10mm をベースとした。水溶液に浸漬する Ag 電極の表面積(10x20mm)は、約 200 mm²とした。ゴム栓をバイアル管に押し込み、テーピングして密封した。

4.2.3 発核応答性試験

発核応答性試験には、直流電源(P4K6-4, 松定プレジジョンン(株))を用いた。電圧を印加したとき、電気発核が生じて、過冷却状態の SAT 水溶液が結晶化し、過冷却解除が行われる。SAT55wt%水溶液の融点は 58°Cなので、70°Cのウォターバス(HWA-50D)(アズワン(株))に浸漬して融解した。その後、過冷却状態にし、直流電圧を印加した。

発核待ち時間は、電気発核セルを 30°Cのウォターバス(ヤマト科学(株))に浸漬し、測定した。過冷却度 ΔT は、融点と過冷却状態の温度の差で示され、30°Cの場合、 ΔT は 28°Cとなる。各々の直流電圧、各々の ΔT で、発核待ち時間を測定した。

Ag 棒において、アノードとカソード間の距離は、約 0.2、0.5、1.0、5.0、10mm.とした。一方 Ag 板においても、アノードとカソード間の距離は Ag 棒と同様にした。

4.2.4 ICP 分析による Ag 溶出量測定

SAT 水溶液を封入した Ag 電極セルは、融点が 58°Cであるため、70°Cで湯せんして溶解した。その後 70°Cの湯せん状態で、ポテンショスタット(AUTOMATIC POLARIZATION SYSTEM(型格 HZ-3000)(北斗電工(株)))を用いて、所望の電圧で 60sec. の定電圧を印加し、電流を測定した。定電圧の印加方法は、二極法を用いた。なお作用電極端子である電圧と電流測定端子は Ag アノードに接続し、対向電極端子である電流測定端子は、カソード Ag 電極に接続した。また、参照電極端子である電圧端子は Ag カソードに接続した。そして、定電圧測定時の電流挙動、最大電流値、クーロン値(60sec.、10sec. 時)を測定した。

SAT 水溶液を封入した Ag 電極セルは、55wt%SAT 水溶液の融点が 58°Cであるため、70°Cで湯せんして溶解した。その後 70°Cの雰囲気下で、所望の電圧で 60sec. の定電圧測定を行った。

その後、Ag アノード、および Ag カソードをセルから取り出した。セルを構成している 13.5mL のバイアル管の SAT 水溶液を密閉保管し、ICP 分析用サンプルとした。

ICP 分析方法については、試料をバイアル管ごとに約 70°Cに加温した後、1g 分散し、酸分解後、ICP 発光分光分析法(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 IRIS Advantage)で定量化した。

4.2.5 交流インピーダンス測定

評価セル内のSATの融解は、ウォターバス(HWA-50D(アズワン(株)))を用い、70°C

2hour以上で処理した。その後、評価セルを70℃雰囲気恒温恒湿槽 (SU-641 (Espec社製)) 内に放置し、ポテンショ/ガルバナスタットと周波数応答アナライザー (FRA) を組み合わせた交流インピーダンス測定装置 (ソーラトロン社製12608W型) を用いて測定した。

測定条件は、周波数100kHz-50mHz、電圧振幅10mV Amp. とした。

なお、測定電圧条件ごとにセルを作製し、交流インピーダンス測定を各々のセルで行った。

4.2.6 金属電極の溶出

Ag、Cu アノードにおいて、試験を行った。電気発核の繰り返し試験は、以前実施した手法[3]のように、70℃のウォータバスにおいて、矩形波 2.0V 下で、各々のパルスサイクルを行った (0、1000、2000、5000、10000 サイクル)。なおパルスサイクルの経過に伴う、Ag、Cu アノードの溶出量の変化を測定した。

4.2.7 粒径測定

動的光散乱法による測定ができるゼータサイザー装置 (ZETA SIZER Nano series (Nano-ZS) Malvern Instruments Co., Ltd.) を用いた。上記装置を用い、30℃において、各濃度における SAT 水溶液内の SA クラスターの粒径サイズを測定した。

飽和食塩水内に SA クラスターが、ある程度均一に分散された溶液作製を目的とし、室温下で、飽和食塩水 10g に対し、SAT 水溶液 1g を滴下し、分散した。その結果、ほとんど結晶化せず、分散できることを確認した。よって、そのサンプルを 30℃ (室温付近) で、粒径測定 (三回連続) した。なお SAT 水溶液濃度 0wt% の場合、飽和食塩水をリファレンスとし、基準サンプルとして飽和食塩水を測定した。

4.2.8 双極子モーメントの計算

双極子モーメントは、Gaussian 09 (revision C.01, Gaussian, Inc.) の polarizable continuum モデルを使用し、b3lyp/6-31+g (d,p) レベルで算出した。

4.2.9 ゼータ電位測定

上記ゼータサイザー装置を用い、30℃において、各濃度における SAT 水溶液内の SAT のゼータ電位を測定した。また飽和食塩水 10g をベースに対し、SAT 水溶液の滴下量 1g をベースとし、その溶液濃度をふったサンプルについて測定した。

4.2.10 電気伝導度測定

上記ゼータサイザー装置を用い、30℃において、各濃度における SAT 水溶液内の SA クラスターの電気伝導度を測定した。

70℃下の SAT55wt%水溶液を、室温 (25℃) 放置し、温度低下に伴う電気伝導度の変化を測

定した（約 25℃まで測定）。電気伝導度測定装置は、CD-4318SD (FUSO) を用いた。また、室温付近になった水溶液の過冷却液体に SAT 試薬の粉末を投入し、強制発核結晶化させ、その後の温度挙動と電気伝導度を測定した。また、1 日放置後のそのサンプルの電気伝導度を測定した。

4.2.11 塩化カルシウム、モレキュラシーブを用いた脱水効果の確認（発核確認）

13.5 ml バイアル管の中の SAT55wt%水溶液の過冷却液体（約 30℃）に、塩化カルシウム（純度 90～90.5%、関東化学（株））、モレキュラシーブ（型番：3A1/8）（富士フィルム和光純薬（株））をそれぞれ投入し、発核結晶化するか調べた。

4.2.12 pH 測定

SAT55wt%水溶液の pH 値は、Ag アノードセルにおける 1.6V のパルスサイクル時に測定した。pH 測定装置は、AS600（アズワン（株））を用いた。

4.3 結果及び考察

4.3.1 銀電極による電気発核現象

メカニズムを明らかにする第一歩として、発核の起こる場所を明確にしておく必要がある。

そこで公知であるが、Ag 棒電極セルの Ag アノード電極から、電気発核するかどうか確認した。SAT55wt%水溶液（約 15mL）で、単三乾電池用いて、1.5V 印加時の電気発核の様子を図 4.1 に示す。

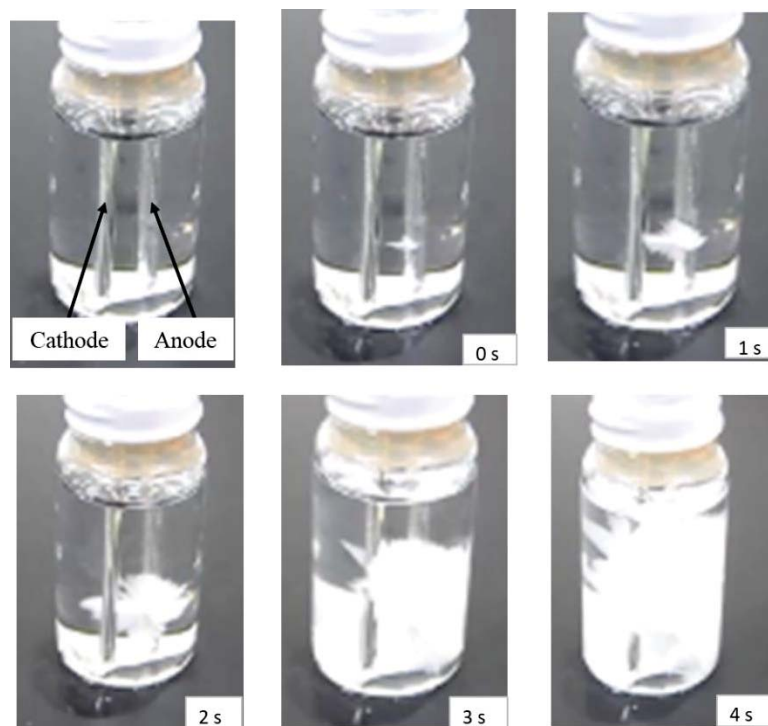


図 4.1 SAT55wt%過冷却液体の電気発核
(アノード, カソード : Ag 棒, 1.5 V 印加)

図 4.1 から、乾電池 1 本で 1.5V 印加時に、プラス電圧を印加したアノード Ag 電極から発核した。アノードも、カソードも Ag 電極であるときにアノード側からのみ、発核することを確認した。

同様にカソードを Ti 電極に代えた場合の結果を、図 4.2 に示す。

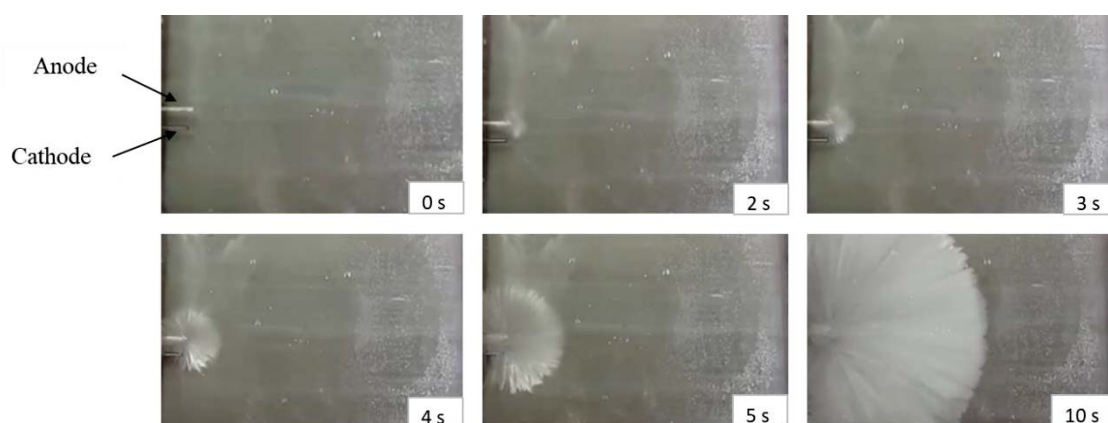


図 4.2 SAT55wt%過冷却液体の電気発核における経時変化
(アノード: Ag 棒, カソード: Ti 棒, 1.5 V 印加)

図 4.2 から、Ag アノードの特定の部分から、核が生成し、結晶成長、つまり発核現象が起きることがわかる。いずれの場合でも、Ag アノードから必ず発核し、結晶化する。

以上の結果から、プラス極、マイナス極性は重要であり、プラスを印加したアノード、つまり電子を放出し、プラスとなる電極で発核することを確認した。大鉢らが提案したように電界によって発核するなら、どちらの電極からでも発核が可能であり、また電極間で発核してもよいはずだが、実験によれば必ずアノード表面でのみ発核する。この結晶の成長方向は、電界の電気力線と結晶方向が一致していないことを示している。

次に、発核待ち時間の電界依存性を調べた。具体的には、Motoc[3]のように電気発核が、電界の効果によるものであるかを明らかにするために、電極間の距離をかえて、電界の効果が発核に影響するかを調べた。具体的には、Ag 棒 ϕ 2mm 電極と Ag 板 0.2mm 厚電極（面積 10x20mm）を有する電極セルの発核待ち時間の電界依存性（直流電圧印加）について調べた。結果を、図 4.3 に示す。

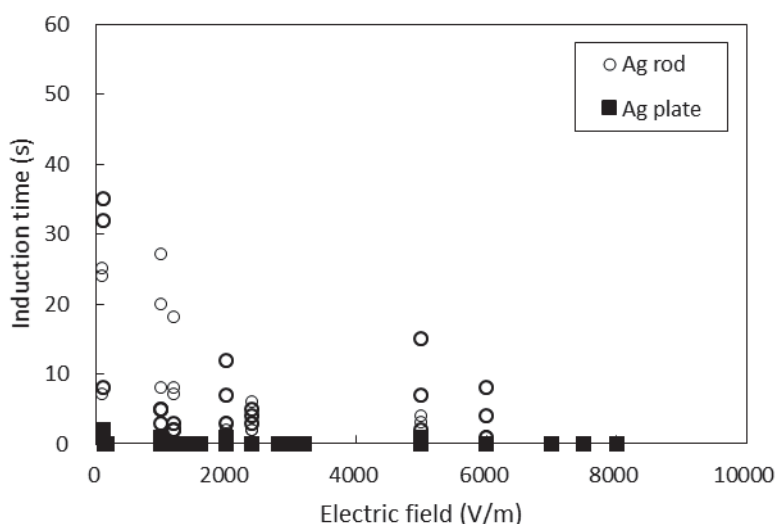


図 4.3 Ag 丸棒、Ag 板電極セルの発核待ち時間の電界依存性
(水溶液温度 30℃)

電極形状は Ag 棒 ϕ 2mm、Ag 0.2mm 厚（面積 10x20mm）とし、溶液浸漬 20mm、各々電極間距離は 0.2、0.5、1.0、10mm のセルを作製し、発核待ち時間の電界依存性を調べた。

図 4.3 から電極間距離が短く、電界が大きいほど発核時間が短くなった。また、同じ電界であっても Ag 板の方が Ag 棒より発核待ち時間が短くなり、この傾向は特に弱電界ではより顕著であった。Ag 板電極セルでは、発核待ち時間の電界依存性は示さなかった。

上述の結果から、少なくとも Ag 棒電極を用いた場合は、発核が電界の影響下にあることは明確である。

以上で、発核現象における銀電極の影響を詳細に検討した。以下では、電圧や電気量と発核現象、さらには関連するパラメータの影響を検討する。発核待ち時間が短くなったことは、Ag 溶出が加速したためとも考えられたため、電流値の定電圧測定を行った。Ag 棒 $\phi 2\text{mm}$ 電極と Ag 板 0.2mm 厚（電極面積(10x20mm)）電極セルの定電圧測定（70°C, 1min.）を行い、その電流挙動について確認した。上述の Ag 電極セルの定電圧測定における電流値（30sec. 時）の印加電圧依存性の結果を、図 4.4 に示す。

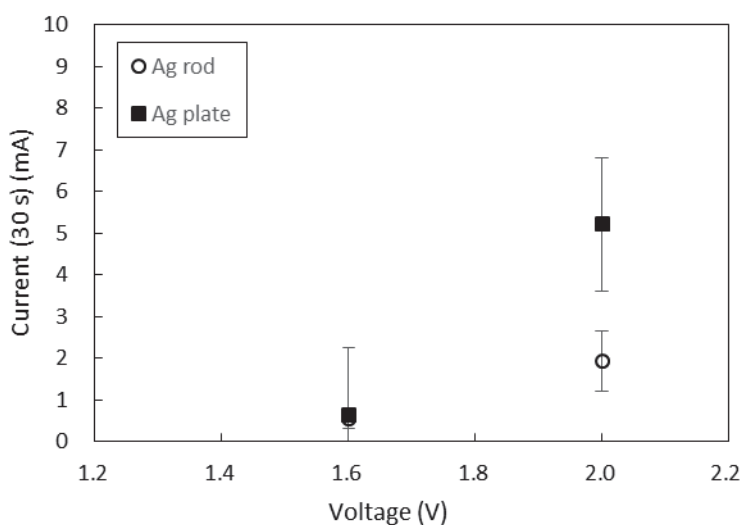


図 4.4 Ag 丸棒、Ag 板電極セルの電流値の印加電圧依存性
(水溶液温度 70°C)

図 4.4 の結果から、電極間距離、つまり電界に電流値は依存する傾向を示した。また、Ag 板に関しても、Ag 棒より、同電極間、同電界も高い電流値を示すことが実験的に明確になった。

そこで、70°C, 1min. 定電圧測定における印加電圧依存性を確認した後の SAT 水溶液に対し、ICP 分析による Ag 溶出量の定量化を行った。電極セルの、各々の電圧での 70°C, 1min. 定電圧測定における Ag 溶出量の印加電圧依存性を図 4.5 に示す。

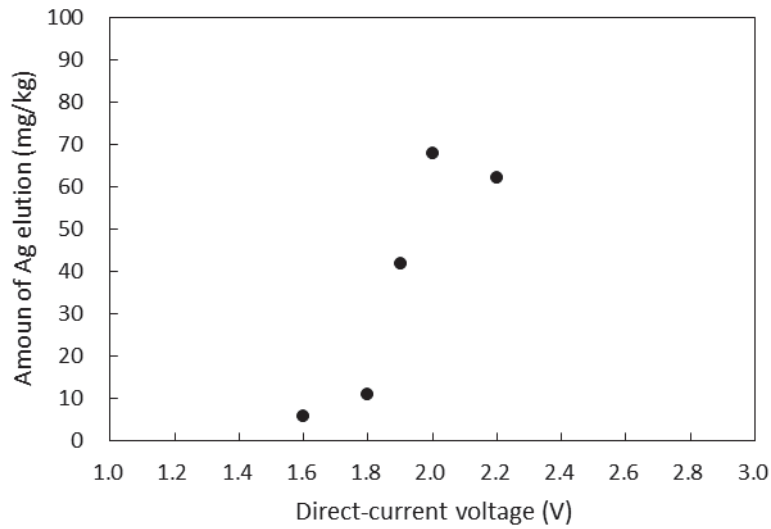


図 4.5 Ag 溶出量の印加電圧依存性 (ICP 分析による SAT 水溶液分析)

SAT 水溶液への Ag 溶出量は、印加電圧が高くなるに伴い増大する。特に 1.8V 以上では、Ag 溶出量が極端に増大する。この傾向は、最大電流値、クーロン量の電圧依存と一致している。

以下、Ag 溶出量のクーロン値依存性を図 4.6 に示す。

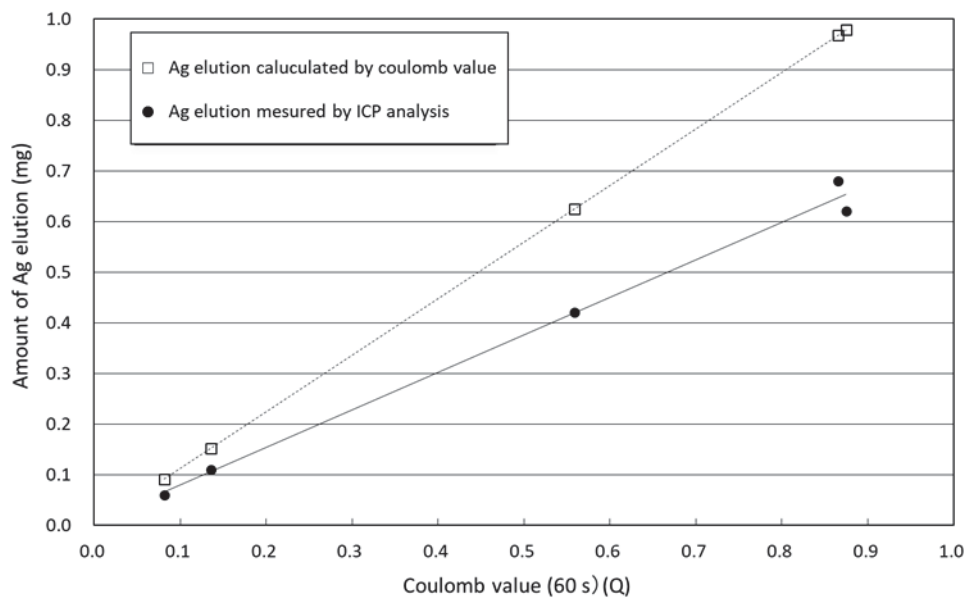


図 4.6 Ag 溶出量のクーロン値(60sec.) (70°C 1min. 定電圧測定) 依存性

図 4.6 に見られるように、クーロン量が大きくなるに伴い、SAT 水溶液への Ag 溶出量は増大する。Ag 溶出量は、クーロン量にほぼ比例する。しかしクーロン量から見積もった Ag 溶出量に対し、溶液中の Ag イオンは分析により、約 70% となっている。電圧増加に伴い Ag 溶出量が増大することが、発核待ち時間に関係していることを推察できる結果となった。

大鉢らの説では Ag イオンが放出後、界面電気二重層ができ、その電界強度で発核するとされている [1, 2]。電極において一般にイオン放出が起これば、電気二重層ができるので、これを評価するために、電気発核セルのアノード Ag 電極の電荷移動抵抗の印加電圧依存性を確認した。測定電圧を変えたときの、70°C 雰囲気下における電気発核セルの交流インピーダンスを測定した。その結果を、図 4.7(a) に示す。

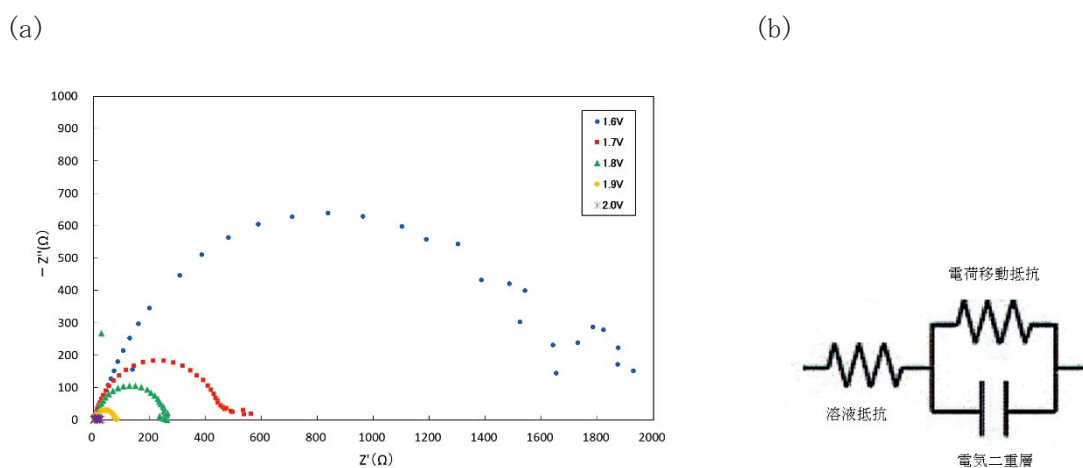


図 4.7 (a) Cole-Cole プロット (70°C 雰囲気) (測定電圧依存性) (b) 等価回路

図 4.7(a) から測定電圧が低い程、Cole-Cole プロットの円弧が大きくなることがわかった。図の Cole-Cole プロットの円弧部分を半円でフィッティングすることにより、得られる半円の直径を電荷移動抵抗として求めた。その結果、測定電圧を上げると、電荷移動抵抗は下がる傾向を示した。なお、これらのプロットは、単純な一つの円弧として近似できるため、一般的な抵抗とコンデンサから成る等価回路 (図 4.7(b)) で説明できる。

図 4.7(a) の Cole-Cole プロットの縦軸から、コンデンサ成分があることは明らかであり、これは電気二重層であると推定され、容量は 100~200 μF である。なお、電荷移動抵抗は 1.7V のとき約 500 Ω 、1.8V のとき約 250 Ω である。

「電気発核」が、単純に電界によって起こるのであれば、アノード電極の材料には依存しないはずである。そこで、このことを確かめるために、Ag と Cu の電極で SAT 過冷却液体を用いて発核試験を行い、発核待ち時間から、アノード電極の材質依存性を評価した。

Ag 棒 φ2mm 電極と、Cu 棒 φ2mm 電極セルの発核待ち時間の印加電圧依存性について調べた結果を、図 4.8 に示す

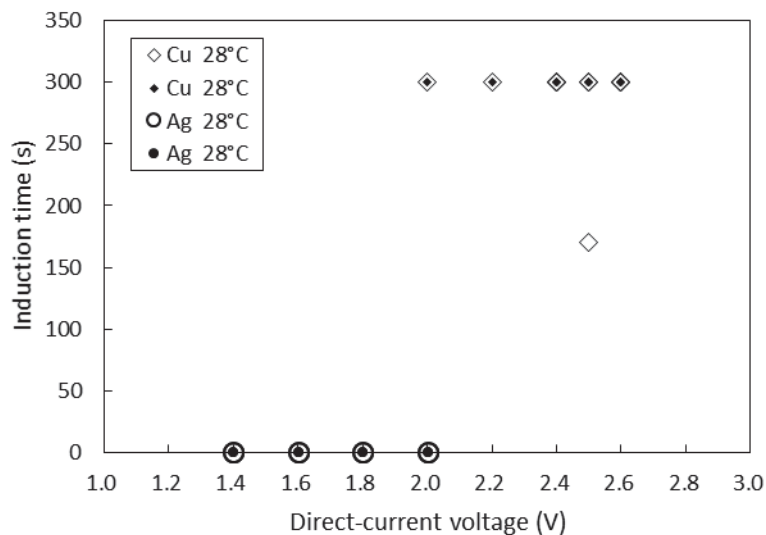


図 4.8 Ag 丸棒、Cu 丸棒電極セルの発核待ち時間の印加電圧依存性
(水溶液温度 30°C)

図 4.8 から Cu 棒電極は 2.0-2.6V の電圧範囲において、発核待ち時間は約 300 秒となり、瞬間発核しない。Ag 棒では 1.4V の低電圧でも瞬間発核していたが、Cu 棒では 2.6V と高電圧でも瞬間発核しないことから、電極材料の差異が大きいことが明らかになった。以上の結果は、Ag と Cu 溶出量の差異によるものであり、「電気発核」は、単純な電界の効果ではないことを示している。

また補足実験として、銀ろう (Ag:Cu:Zn:Ni (40:30:28:2wt%))、Ag-Cu (72:28wt%) 合金での発核を検討した。その結果、銀ろうは 2V 以上から発核し、2.4V で瞬間発核した。また合金に関しては、Ag 同様 1.4V 以上から瞬間発核した。銀ろうの場合、低電圧では Zn^{2+} の溶出等が優先し、2V の印加電圧ではじめて Ag^+ の溶出がおこり、発核が起きたと考えられる。一方で合金の場合には、Cu の阻害効果なく、Ag 電極による発核が起こることがわかった。

さらに Ag 棒 φ2mm 電極と、Cu 棒 φ2mm 電極セルの電極重量 (金属溶出量) 変化の 2.0V 印加時のパルスサイクル依存性について調べ、この結果を図 4.9 に示す。

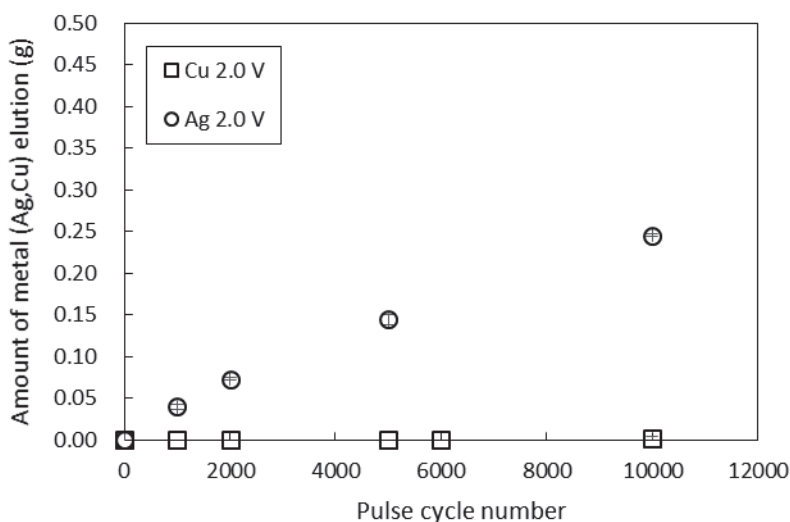


図 4.9 Ag 丸棒、Cu 丸棒電極溶出量のパルスサイクル依存性
(水溶液温度：70℃、パルス条件：2.0V (ON) 10sec. -0V (OFF) 5sec.)

図 4.9 から 2.0V 下で、10000 パルスサイクルの実験後に測定された Ag 溶出量は 0.25g でありパルスサイクル数と溶出量とはほぼ比例関係にある。これに対し、Cu 溶出量は 0.01 g 以下であり、10000 パルスサイクル後でも 0.002g であった。つまり、Cu は Ag より極めて溶出しにくいことがわかる。

なお 70℃、2.0V で 1min 定電圧を印加した後の試料の ICP 分析において、SAT 水溶液に対して Ag は約 9.6mg/kg 溶出している。一方、Cu は約 1.6mg/kg 溶出する。図 4.9 の Ag に対して、Cu の溶出量は約 17%と少ない量であった。パルスサイクル実験と定電圧印加実験とで量的には異なるが、いずれの場合もイオン溶出は銀電極からの方が銅電極よりもはるかに大きい。

4.3.2 銀電極を用いた発核の機構

図 4.8, 4.9 の結果をあわせて銀電極からのイオン溶出が銅よりも大きく、これが発核の電極依存性と強く関連している。一方、大鉢らは電界の影響を発核と関連付けて議論している [1, 2]。

本研究の図 4.2 で、電界が発核の直接の要因ではないことを明確に明らかにし、電極、特にその金属の種類によることを明らかにした。「電気発核」は、電界の効果でないことは明らかになったが、イオン化傾向は銅>銀なのに、銀が溶出しやすく、発核しやすいのはなぜか。また鉄、アルミ、亜鉛は発核しないということだが、イオン化傾向が大きいこれらの金属が溶出して発核をおこさないのはなぜかという疑問が生じる。

実験事実としてイオン化傾向が小さい銀 ($E^\circ = 0.80 \text{ V}$) が効果的に発核し、やや大きい銅 ($E^\circ = 0.34 \text{ V}$) 電極で発核がおこりにくく、イオン化傾向が大きいアルミニウム

表 4.1 水酸化物から酸化物への反応

	Na	Al	Zn	Fe	Cu	Ag
E ₀ (V)	-2.7	-1.68	-0.76	-0.44	0.34	0.79
CH ₃ COO化合物水溶性	易溶	不溶	43g/100ml (20°C)	易溶	6.8g/100ml (25°C)	1.02g/100ml (20°C)
水酸化物水溶性	1110g/L (20°C)	0.01g/100ml (18°C)	5.4E-6g/ml (18°C)	1.5E-4g/ml (25°C)	(水酸化第二銅)不溶	2.2E-2g/ml (25°C)
水酸化物から酸化物への反応	存在しない	固体200°C以上で進行	125°C固体で進行	煮沸下では進行しない	100°C煮沸で進行	室温容易
酸化物水溶性	水と反応して水酸化ナトリウムへ	不溶	1.6mg/L (28°C)	不溶	不溶	0.013E-5g/ml

上記結果の水酸化物から酸化物への反応を各種金属で比較すると、銀は室温で容易に水酸化銀から酸化銀に反応するのに対し、その他金属では高温で反応するか、もしくはその反応すら起こらない場合もあることがわかった。

上の機構については、電極金属のイオン化傾向と発核の容易さとの関連について説明ができるが、それだけでは説明できない実験結果がある。現時点ではこれについて、以下(i)-(iii)とし、問題点とあわせて提示する。

(i) 電流の減衰について

第2章の図2.9に示したように、電圧印加を継続すると電流はすみやかに減衰し、2.0 V、30°Cでは5秒以内に大きく低下する。一方では、多数回のパルスサイクルによっても電極のイオン溶出はおこる。このことは、電極表面あるいは表面上の一部における局所的な問題によると考えられ、以下にこれを議論する。

第一の説明として、ある電気量が動いて、相当する量の金属イオンが溶出すると、イオンの水和により電極表面近傍の水が不足し、粘度が高い高濃度水溶液では水の移動が遅いため、これに続くイオンの溶出と水和が円滑に起こらないと考えることができる。第二の説明としては電圧印加、イオンの溶出による電極表面の変化や劣化のためとするものが可能である。

第一の点について、上記値から計算するとAg⁺イオンの水和に必要な水の量は、少なくとも6個必要なので、 $2.2 \times 10^{-6} \text{mol} = 3.9 \times 10^{-4} \text{g}$ となる。容器内のSAT溶液10gのうち4.5gが水の全量。このうち上記の分が電極近傍でAg⁺イオンにとられることで、SAクラスターは電極の周辺で結晶化して溶液から退出する。55wt%という濃厚な溶液では、1分子のSAに割り当てられる水分子は3.7個しかない。これは本論文で1分子当たり4個という数に不足している。このため実際は集合して水和数を稼いでいると考えられるが、ここに上記のようなわずかな水でも取られれば、さらに集合を進めてやりくりすると考えられる。

(ii) 併発反応の可能性

図4.6に示したように、電気量から計算される銀の溶出量と実際に溶出した銀の量とは

一致しない。例えばクーロン量が 0.56 程度の場合、モル数は $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$ くらいだが、Ag の ICP 実測値では 0.4mg ($3.7 \times 10^{-6} \text{ mol}$) で約 64% しかない。このことから電流値のすべてが銀溶出に使われるのではなく、一部は他の電気化学的事象に使われている可能性がある。

(iii) 後続反応について

Ag^+ は AgOH を経由して最終的に Ag_2O へと変化して沈殿すると考えられる。水酸化銀 AgOH が不安定で Ag_2O が常温でできやすく、これができることで沈殿として溶液系外に出ることが重要な点と考えている。Cu などは弱塩基性での水酸化銅生成が遅く、イオンとして溶液内に止まるものと推定できる。酢酸銅 (I) は水溶液中では水酸化銅 (I) に変化し、水酸化銅は水中なら煮沸すれば酸化銅になることが公知である。しかし、この反応は酢酸銀水溶液が酸化銀沈殿を生じる過程に比較するとはるかに起こりにくく、遅いと考えられる。

4.3.3 SA クラスターのその場観察

町田らの論文は、SAT の過冷却液体中に 10~20nm のクラスターが、無数に存在することを示した点で、画期的であった[6]。しかし、彼らの使った方法は、Freeze replica 法という間接的なもので、いわば溶液の断面の型をとって、SEM で観測したものである。このプロセスが、クラスターの構造に影響しなかったかどうかの疑問は残る。

そこで、動的光散乱法を用いてクラスターの直接観察を試みた。すなわち、ゼータサイザー測定装置 (動的光散乱法) を用い、 30°C 下で、SAT 水溶液の過冷却液体状態において、SA のクラスター粒径を測定した。図 4.10(a) に、各濃度の SAT 水溶液における粒径ピーク値と SAT 水溶液濃度の関係を示す。図 4.10(a) から、SAT 水溶液濃度が 10wt% の場合、粒径ピーク値は約 500nm ($0.5 \mu\text{m}$)、20~50wt% の場合、粒径ピーク値は、ほぼゼロに近い値となり、20wt% 以上の濃度では、クラスターの存在は、わからない結果となった。クラスターは、水と水で溶液中に浮かんでおり、準安定状態で、凝集しないで存在していると考えられる。しかし、測定のために水を加えて溶液濃度を下げると、凝集の平衡が移動して、クラスターの細分化や消滅 (SA の単分子化) につながり、本来のクラスターの観察ができない可能性がある。実際濃厚水溶液を希釈して測定した図 4.10(a) ではむしろ高濃度で凝集粒子が観測できなかった。

そこで、クラスターの細分化や消滅を防ぐために飽和食塩水に SA クラスターを分散させ、クラスターを浮かせた状態での粒径の測定を行った。図 4.10(b) に、飽和食塩水 10g 中に SAT 水溶液 1g を分散したサンプルの粒径ピーク値と SAT 水溶液濃度の関係を示す。図 4.10(b) から、粒径ピーク値は 0 と 10wt% ではほぼゼロに近く、20wt% 以上では、10~800nm ($0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$) のばらつき範囲で、水溶液濃度依存性の傾向がみられた (濃度が高くなるとサイズ大の傾向)。特に 30wt% 水溶液のデータは除いて、0, 10wt% の低濃度水

溶液と 20wt%以上の水溶液濃度における粒径ピーク値との差異は明確で、SA のクラスターがある程度の粒径範囲で存在することが明らかになった。

図 4.10(a) (b)の結果の違いを以下の通り考察した。図 4.10(b)では高濃度領域でクラスターに帰属されると考えられる散乱から平均粒径が計算できた。後者の条件では加えた飽和食塩水に含まれている水が水和水として Na^+ , Cl^- イオンの回りに存在し、酢酸イオン、ナトリウムイオンの水和によってクラスターの細分化を行わないため、溶液中のクラスターがそのまま観測されたと考えられる。町田らのレプリカをとる方法だと、一つの溶液断面にあるすべての粒子が重なって投影されるため、クラスターの切れ目が不明確である。

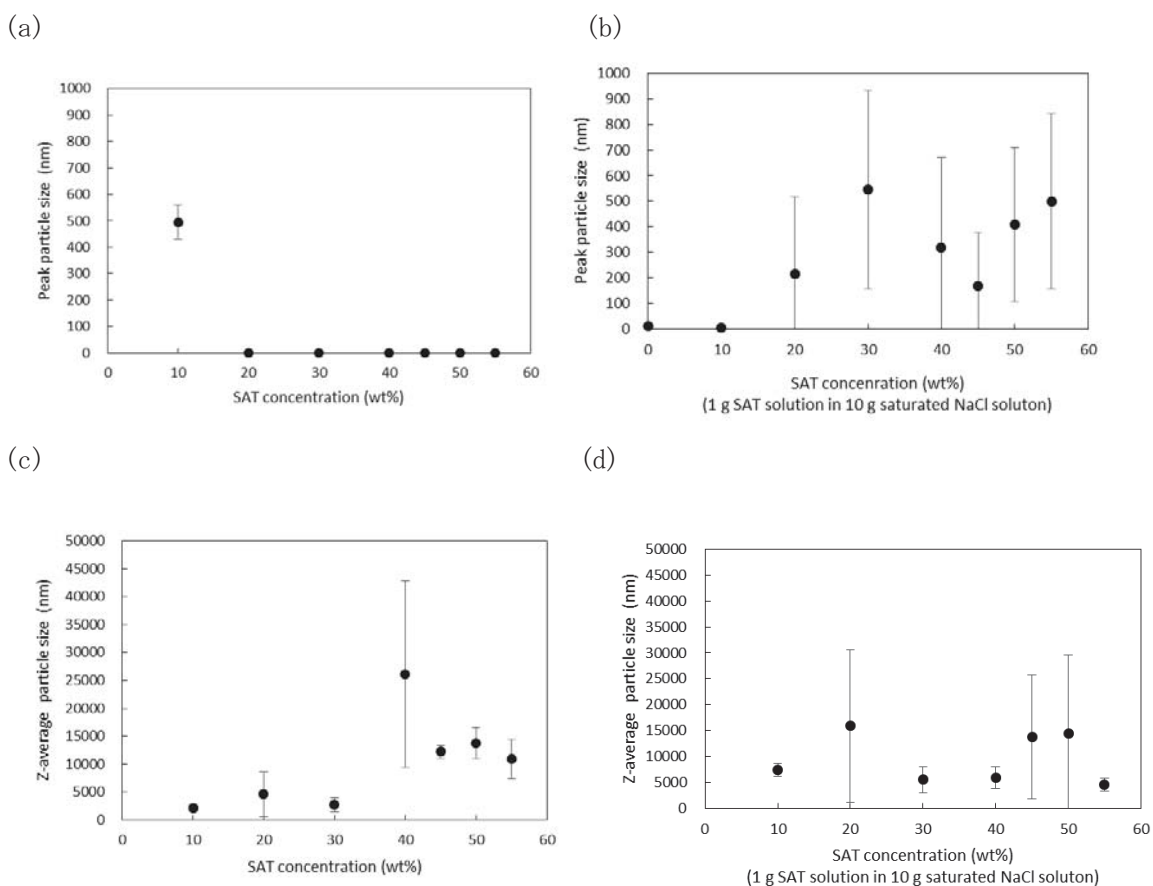


図 4.10 (a) 粒径ピーク値の SAT 水溶液濃度依存性 (30°C) (SAT 水溶液)、(b) 粒径ピーク値の SAT 水溶液濃度依存性 (30°C) (飽和食塩水 10g 中、SAT 水溶液 1g)、(c) Z 平均粒径の SAT 水溶液濃度依存性 (30°C) (SAT 水溶液)、(d) Z 平均粒径の SAT 水溶液濃度依存性 (30°C) (飽和食塩水 10g 中、SAT 水溶液 1g)

図 4.10(a)と同じ条件で測定を行った場合の Z 平均粒径を図 4.10(c)にプロットし、図 4.10(b)と同じ条件で測定を行った場合の Z 平均粒径のプロットを図 4.10(d)に示した。図 4.10(c)から、SAT 水溶液濃度が 10wt%の場合、Z 平均粒径は約 3000nm (3 μ m)、50wt%の

場合、Z平均粒径は約 15000nm (15 μ m) であることがわかる。一般に Z 平均粒径は、大きな粒子の存在に大きな重みづけをしたものなので、大粒子が存在するほど大きな値となる。この場合 Z 平均粒径は、40wt%のばらつきを考慮しても、SAT 水溶液濃度の増加とともに、大きくなる傾向を示している。つまり、Z 平均粒径の場合には、このようにそのまま観測できた。図 4.10(d)では、SAT 水溶液濃度が 10wt%の場合、Z 平均粒径は約 8000nm (8 μ m)、55wt%の場合、Z 平均粒径は約 6000nm (6 μ m) であることがわかる。Z 平均粒径は、SAT 水溶液濃度が増加してもバラツキの範囲で、みかけ上その水溶液濃度に依存しない傾向を示した。

これらの結果は以下の通りまとめられる。すなわち、酢酸ナトリウム濃厚水溶液はクラスターを含んでいるが、水で希釈することによってその一部が細小化し、その結果から平均粒径を計算すると、細小化した部分が多くなるためにクラスターの存在が確認できない (図 4.10(a))。ただし、重みづけによって巨大クラスターを観測しやすい Z 平均粒径では確認でき、この状態では濃度とクラスターサイズの相関がみられることがわかった (図 4.10(c))。一方、飽和食塩水で希釈した濃厚水溶液では、クラスターが保持されており、平均粒径からでも Z 平均粒径と同様にクラスターを確認できる (図 4.10(b))。これを Z 平均粒径で観測すると、酢酸ナトリウム濃度による影響は見られず、20wt%程度の低濃度であっても 50wt%程度の高濃度であっても、同様なサイズの巨大クラスターが存在していることがわかった (図 4.10(d))。測定試料に用いた過冷却液体では、図 4.10(d)で観測されたとおり、同様なサイズの巨大クラスターが溶液の主成分として含まれていると考えられる。

また、町田らの論文で、レプリカ法によって観察された凝集クラスター (100~200nm) よりも、大きなサイズの粒子が溶液中に安定に存在することを示すものである。また、粒径が数千 nm であっても、これが濃厚水溶液では安定に存在し、それ以上結晶としての成長を自発的に起こさないクラスターが存在することも、明らかになった。

ゼータ電位とは、溶液中の微粒子の周りに形成する電気二重層中の、液体流動が起こり始める「すべり」面の電位として定義され、その値がゼロに近づくと、微粒子の相互の反発力は小さく、粒子が凝集していることがわかる。各濃度における SAT 水溶液、及び過飽和食塩水中に SAT 水溶液を分散させたサンプルのゼータ電位を、30°Cにおいて測定した。それらの測定結果を、図 4.11 に示す。

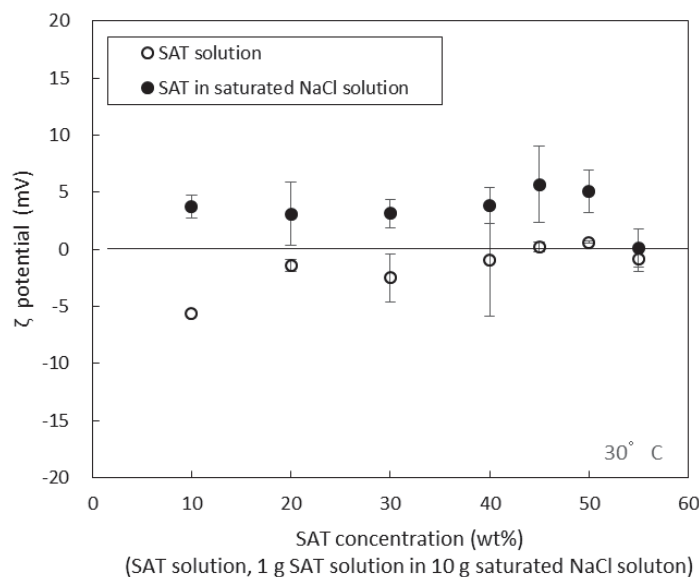


図 4.11 ゼータ電位の SAT 水溶液濃度依存性 (30°C)

(○ SAT 水溶液、● 飽和食塩水 10g 中、SAT 水溶液 1g)

図 4.11 から 30°C における SAT 水溶液濃度 0, 10, 20wt% では、ゼータ電位は -10 ~ -5mV と低いものの、30wt% 以上では 0mV 前後に近い値を示し、55wt% ではほぼ 0mV となり、クラスターが凝集していることがわかった。0 ~ 20wt% ではクラスターの凝集はあまりみられないが、20wt% を超えると溶液中のクラスター凝集の発現、サイズが拡大すること (溶液粘度の増加) により、溶液の電気泳動の駆動力が減少している。

また飽和食塩水に SAT 水溶液を分散したサンプルに関しても、飽和食塩水そのもののゼータ電位は純水より符号が変わり、絶対値は上がるものの、SAT 水溶液のみのサンプルと同様な傾向を示した。特に 30°C で 55wt% と高濃度になると、ゼータ電位は 0mV 前後となり、クラスターが粒子の荷電状態として、浮かんでいられない状態になっていることを示している。すなわち、結晶析出のぎりぎりの状態にあることを意味する。

図 4.11 のゼータ電位の測定結果は図 4.10 に示した光散乱の結果と完全に一致するものである。

クラスターの荷電状態がゼータ電位から分かったが、SAT 水溶液全体の電気伝導度を調べれば、さらにイオン数を反映した結果が得られると考えられる。図 3.16 (および図 3.5) に各濃度における SAT 水溶液と電気伝導度の関係を示した。溶液の電気伝導度から会合状態を評価する方法を用い、溶液構造をさらに詳細に検討するために、70°C 下の SAT55wt% 水溶液を、室温 (25°C) 放置し、温度低下に伴う電気伝導度の変化を調べた (約 25°C まで測定)。電気伝導度と SAT55wt% 水溶液温度の関係を、図 4.12(a) に示す。

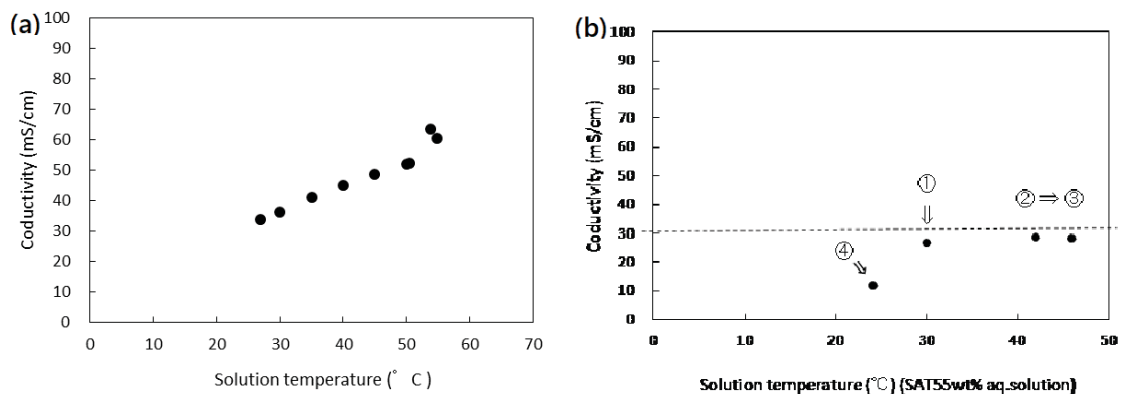


図 4.12 (a) 電気伝導度の水溶液温度依存性 (70°C⇒室温 (25°C) 放置) (SAT55wt%水溶液)、(b) 電気伝導度の水溶液温度依存性 (SAT55wt%水溶液) (70°C ⇒ ①室温(25°C) 放置) ⇒ ②③発核 ⇒ ④室温放置)

図 4.12(a) から、水溶液の温度が約 55°C で電気伝導度が約 60mS/cm、約 25°C で約 30mS/cm になり、電気伝導度は半分程度になっていることがわかった。SAT55wt%水溶液温度の低下に伴い、電気伝導度が、ほぼ直線的に下がる。この結果から、SAT55wt%水溶液の温度低下とともに、溶液中のクラスター凝集の発現、サイズ拡大化がおこっていることが予測される。また、室温付近になった水溶液の過冷却液体に、SAT 試薬の粉末を投入し、強制発核・結晶化させ、その後の温度挙動と電気伝導度を測定した。

また、1 日放置後のそのサンプルの電気伝導度も測定した。その結果を図 4.12(b) に示す。水溶液が結晶化したとき、約 30°C では電気伝導度が約 25mS/cm と下がり、温度上昇とともに、電気伝導度(40~50°C)は、若干上がった。1 日放置後の電気伝導度は 25°C 付近で約 10mS/cm となり、電気伝導度は、放置前の半分以下になっていることがわかった。この結果から、明らかに SAT55wt%水溶液の結晶化により、激しいクラスター凝集が発現し、サイズ拡大化がおこっていることが推測された。

4.3.4 Kashchiev がまとめた理論に基づいた Nucleation size and nucleation work の考察

過飽和状態で n 個の粒子からなる小さな結晶を作ると、 $\Delta \mu \cdot n$ だけ自由エネルギーが低下する。同時に結晶と環境相との界面ができ、表面積 γ が $n^{2/3}$ に比例し、界面自由エネルギーの上昇が起こる。このため、 n が小さければ、全自由エネルギーは上昇する。つまり、ギブストムソン効果のために有効駆動力が負になっている。ギブソン-トムソン効果とは、結晶の表面が曲率をもつと、曲面による内部圧力の変化に伴い、融点が変わることである。この場合、融けやすくなる方向を意味する。

Kashchiev がまとめた理論に基づいた Nucleation size and nucleation work[9] の計算を、以下に示す。結晶化の駆動力は結晶化前後のケミカルポテンシャルの差で表され、

(1)式のようになる。さらに、結晶化によってなされた仕事は、上記のように新しい相が生成したことによる表面自由エネルギーの増加を足して、(2)式のようになる。SAT に関して、この式に表 4.2 のパラメータを代入して、結晶を構成する分子数 n と必要な仕事を計算した。

$$\begin{aligned}\Delta\mu &= \mu(\text{liq.}) - \mu(\text{cry.}) = kT(\ln C(T) - \ln C_e(T)) \\ &= kT \cdot \ln(C(T)/C_e(T))\end{aligned}\quad (1)$$

$$S = C(T)/C_e(T) \quad (2)$$

$$\Delta\mu = kT \cdot \ln S \quad (3)$$

$\Delta\mu$: 結晶化の駆動力 (J)

$C(T)$: 過飽和溶液の濃度 (m^{-3})

$C_e(T)$: 飽和濃度 (m^{-3})

T : 溶液温度 (K)

k : ボルツマン定数 (J/K)

S : 過飽和比

$$\Delta W(n) = -n(kT \cdot \ln S) + n^{2/3} \cdot A\gamma \quad (4)$$

以下、クラスターの形状を球状と定義し、計算。

$$A = (36\pi \cdot V_o^2)^{1/3} \quad (5)$$

$$\Delta W(n) = -n(kT \cdot \ln(C(T)/C_e(T))) \cdot (36\pi \cdot V_o^2)^{1/3} \cdot \gamma n^{2/3} \quad (6)$$

$$V_o = M/\sigma N_A \quad (7)$$

$$\gamma = (\beta kT/V_o^{2/3}) \cdot \ln(V_o^{-1} \cdot C_e(T)) \quad (8)$$

$\Delta W(n)$: エネルギー (J)

γ : 表面自由エネルギー (J/m^2)

A : 表面積 (m^2)

n : 分子数 (個)

V_o : 体積 (m^3)

M : 分子量 (g/mol)

σ : 密度 (g/m³)

N_A:アボガドロ数 (mol⁻¹)

β : numerical factor (形状因子)

表 4.2 に、上記算出式からえられた SAT55w%水溶液、水溶液温度 25°C (298K) のときの、各々のパラメータの値を示す。

表 4.2 各々の計算値 (SAT55wt%水溶液、水溶液温度 25°C (298K))

Quantity	Value	Quantity	Value
k (J/K)	1.38×10^{-23}	Vo (m ³)	1.56×10^{-28}
M (g/mol)	136.08	Ce(T) (mol/m ⁻³)	3.40×10^{27}
σ (g/m ³)	1.45×10^6	C(T) (mol/m ⁻³)	5.85×10^{27}
β (spherical)	0.514	γ (J/m ²)	4.63×10^{-3}

SAT 水溶液濃度を 55wt%と仮定した場合、上記に示した計算式より得られた仕事関数から、ボルツマン定数と溶液温度を乗じた値を除した $W(n)/kT$ と一つのクラスター内の分子数 n の関係を示したグラフを図 4.13 に示す。図から分かるように、ある n の大きさまで結晶化に必要な仕事量は増加するが、頂点をすぎるとマイナスに転じて減少する。すなわち、この n^* の値までは結晶が成長するより溶解した方が、系のエネルギーは自発的に減少することを示し、 n^* の値より多くの分子が集まったときに大きな結晶に成長することで、系の自由エネルギーが自発的に減少することを示している。

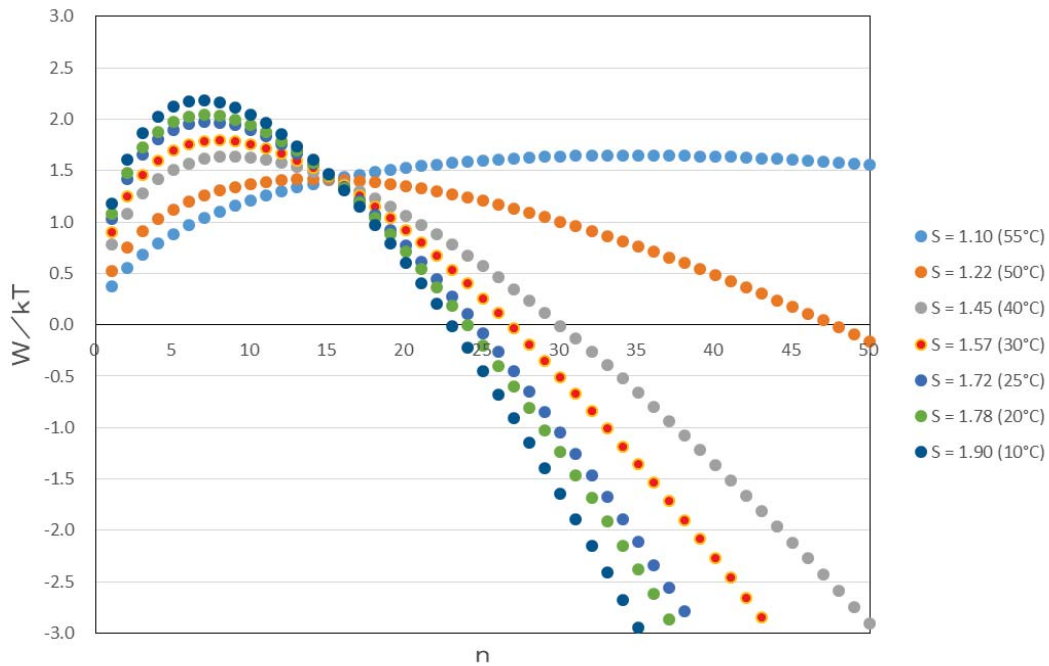


図 4.13 W/kt と n の相関性 (SAT 水溶液濃度 55wt%)
(過飽和比可変、水溶液温度可変)

この図では、過飽和比 (S) が 1.90 (10°C) から、1.10 (55°C) までの結晶化に伴う系のエネルギー変化を示している。第 3 章の図 3.24(a) の SAT 水溶液の相図 [10] に示すように 10°C から 55°C の間は、SAT の過飽和領域になっており、過飽和比 (1.90~1.10) に対応する。

SAT の場合、最大でも過飽和比は 2 倍程度であることは第 3 章の図 3.24 の相図でもわかり、図 4.13 の範囲の妥当性を示している。この図から $S = 1.90$ のときの、すなわち 55°C から冷却して過飽和度の最大値付近における系の最大値は、クラスター内分子の $n = 7$ くらいのところにあることがわかる。

すなわち、最低 7 個の分子があると、1 つ増えることで結晶化が進み、1 つ減ると溶解する方向がエネルギー的に有利であることを示している。温度が上がると、この頂点の個数はしだいに増加し、55°C では分子 35 個付近になることが、図 4.14 より分かる。冒頭で述べたように、高い温度領域では分子 35 個以上のクラスターが生成しないと、結晶成長の種 (タネ) にはならないことを示すものである。この個数 n を結晶成長のための臨界分子数 (n^*) という。

そこで、上記の図 4.13 に示した計算式から得られた $W(n)/kt$ と n の関係を示したグラフから臨界分子数 n^* が得られる。その臨界分子数 n^* と過飽和比 S の関係を図 4.14 に示す。

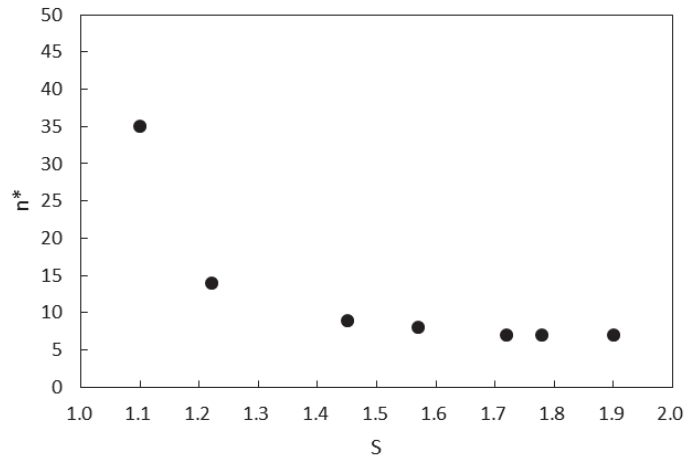


図 4.14 n^* と S の相関性 (SAT 水溶液濃度 55wt%) (過飽和比可変、水溶液温度可変)

図 4.14 から、過飽和比 S が低いほど、臨界分子数 n^* が多いことがわかる。特に過飽和比が 1.1 では、臨界分子数は 35 個と多い。また、過飽和比が 1.4 を超えると、臨界分子数は約 5~10 個に収束することがわかる。

水溶液温度、濃度を可変したときの、過飽和比 S 、臨界分子数 n^* の値と、それらの相関関係を、以下の表 4.3 に示す。

表 4.3 各水溶液温度、濃度における過飽和比 S 、臨界分子数 n^*

Temperature (°C)	Concentration (wt%)	S	n^*
55	55	1.1	35
50	55	1.22	14
40	55	1.45	9
30	55	1.57	8
25	55	1.72	7
20	55	1.78	7
10	55	1.9	7
25	35	1.14	307
25	40	1.25	104
25	45	1.41	29
25	50	1.56	13
25	60	2	4

Cameron らは、図 4.15 のような SAT の結晶構造について示した[11]。

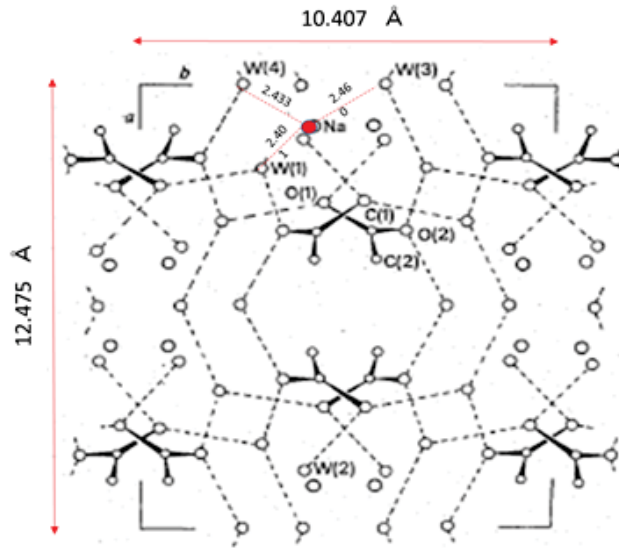


図 4.15 SAT の結晶構造 (ユニットセル) [11]

SAT の結晶構造 (ユニットセル) の図 4.15 から、SAT のユニットセル ($a=12.475\text{Å}$ 、 $b=10.407\text{Å}$ 、 $c=10.449\text{Å}$ 、 $\beta=112.65^\circ$ 単斜晶)、分子数は 8 個である。25°C以下の温度まで冷却した場合は、このユニットセルができるくらいの分子数の種(タネ)結晶ができれば、自発的に結晶成長することが、理論的に予測される。

4.3.5 SAT の電気発核

これまでのことをまとめると、町田ら[6]により、SAT 水溶液内の SAT クラスターの存在が、STEM 観察により、SAT 水溶液内に 10~20nm のクラスターが無数に存在していることが明らかにされた。さらに、その凝集体が 100~200nm のサイズで存在していることも確認された。前者サイズのクラスターは、Cameron ら[11]が示した SAT のユニットセルのサイズであり、この中には 8 個の分子が存在する。しかし、この状態からは結晶成長しないで、過冷却状態のままである。上述のように、SAT 水溶液 55wt%、水溶液温度 20°Cにおいて、Kashchiev がまとめた理論[9]を参考にした計算では、分子 7 個以上が結晶化に必要であることを示したが、実際はこのサイズを超えても安定な過冷却液体であることが分かった。

そこで、動的光散乱法による SAT 過冷却液体の直接観察を試みた。その結果、粒径ピーク値は 0 と 10wt%ではほぼゼロに近く、20wt%以上では 10~800nm(0.01~0.8 μm)のぼらつき範囲で、水溶液濃度依存性の傾向がみられ(濃度が高くなるとサイズ大の傾向)、SA クラスターがある程度の粒径で存在することを確認した。

よって、SAT 過冷却液体中に SA クラスターが、理論計算値以上の 1000nm レベルのもサイズが無数に結晶せず、存在していることがわかった。したがって SA クラスターのサイズ効果だけでは、SAT 過冷却液体の結晶化を説明できないこともわかった。

電気発核セルにおいて、Ag アノードから必ず発核し、結晶化することを確認した。よって、プラス極、マイナス極性は重要であり、プラスを印加したアノード、つまり電子を放出し、プラスとなる電極で発核することを明確にした。単に電界によって発核するなら、どちらの電極でもよく、また電極間で発核してもよいはずだが、そういうことは起こらず、アノード表面だけで発核することも明らかにした。

Ag アノードから、SAT 水溶液へ溶出した Ag 量はクーロン量が大きくなるに伴い、増大することがわかった。また Ag 溶出量は、クーロン量にほぼ比例していることがわかった。よって電圧増加に伴い、Ag 溶出量が増大することが発核待ち時間（電気発核結晶化）に関係していることがわかった。

また、異なる材質の Cu 電極セルで電気発核するかどうか確認した。Ag 電極セルでは、1.4V の低電圧でも瞬間発核していたが、Cu 電極セルでは 2.6V と高電圧でも瞬間発核しないことを確認し、アノードの材質が大きく影響していることを明らかにした。

Ag アノード、材質の異なる Cu 電極を用い、2.0V 下で 10000 パルスサイクルを行った結果、Cu は Ag より極めて溶出しにくいことがわかった。このことにより、「電気発核」は単純な電界の効果ではなく、電極の溶出が重要な条件であることがわかった。よって Ag アノードからの Ag^+ イオン溶出が、電気発核に大きく寄与していることを再確認した。

つまり電気発核には SAT 過冷却液体中に SA クラスターが、サイズ 1000nm レベルで無数に結晶化せず存在していること、また Ag アノードからの Ag^+ イオン溶出が大きく寄与していることが、以上のことからわかった。

また、電界と酢酸ナトリウムの双極子に関し、以下に考察した。

酢酸ナトリウム、及び比較として酢酸の双極子モーメントの量子化学論的に計算したときにおける、双極子モーメントのイメージモデルを図 4.16 に、それらの双極子モーメントの値を表 4.4 に示した。

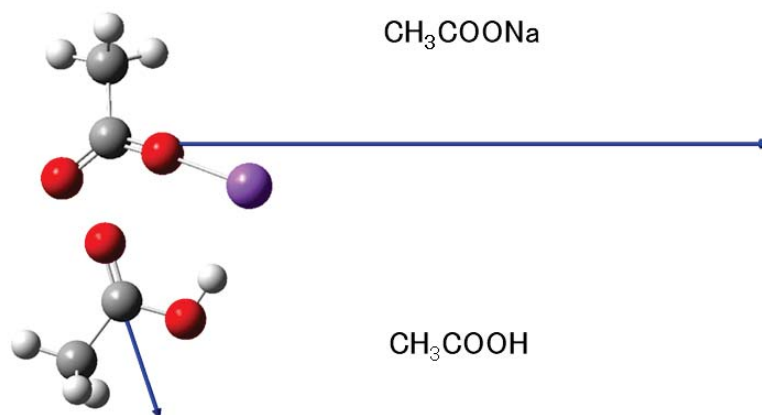


図 4.16 酢酸ナトリウムと酢酸の双極子モーメントイメージモデル

表 4.4 酢酸ナトリウムと酢酸の双極子モーメント値

Material	Dipole moment (debye)
CH ₃ COONa	14.13
CH ₃ COOH (ref.)	2.34

表 4.4 から、酢酸ナトリウムの Dipole Moment (双極子モーメント) は、約 14Debye である。

酢酸ナトリウムは大きな双極子モーメントを有するので、電界に対して影響を受けやすいと考えられる。しかし Cmeron らの X 線結晶解析の結果[11]から、結晶内の双極子モーメントはすべて打ち消しあう配列となっており、電界で 1 つの方向に向いて配列し、結晶化が起こるとは考えられない。

町田らの論文[6]や、本論文のゼータサイザーの観測の結果のように、結晶構造と同じ構造のクラスターが多数あり、この双極子モーメントを打ち消した構造のクラスターが、電界で配列することにより、発核につながるとは考えられない。

よって、これまでの事実を説明できるのは、以下に示すメカニズムである。

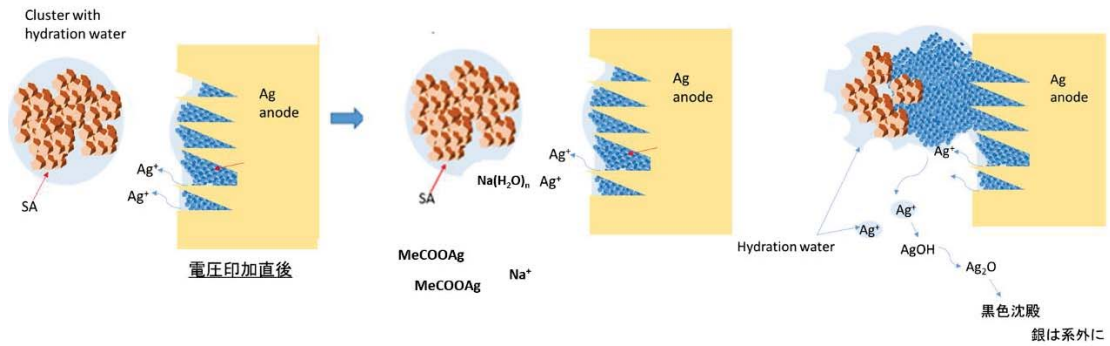


図 4.17 Ag 溶出に伴う SAT 水溶液濃度上昇 (Ag 電極近傍) モデル

図 4.17 に示すように、SAT の結晶核が埋め込まれた Ag アノードが存在する。アノードにプラス電圧を印加すると、Ag アノードから Ag^+ イオンが溶出するが、そのためには水和が必要である。SA クラスターに水和した水が、その Ag^+ イオンと結合し、水が奪われる結果となり、SA クラスターが凝集析出する。Ag 電極には結晶核が埋め込まれているので、水和水を奪われたクラスターは、この結晶核と最も結合しやすく、そこから結晶化がスタートすると考えられる。 Ag^+ イオンは通電中、しばらくは連続して放出されるので、水和に必要な水が次々とクラスター表面から奪われた電極表面付近で、行き場を失ったクラスターが析出する。このように考えれば、これまでの現象の説明がつく。

Ag^+ イオンの溶出により、SAT のクラスターの水の脱水が生じたという仮説を検証するため、水を比較的奪いやすい塩化カルシウム、モレキュラシーブを用いて、以下の実験を行った。SAT55wt%水溶液の過冷却液体 (約 30°C) に、塩化カルシウム、モレキュラシーブをそれぞれ投入し、発核 (結晶化) するか調べた。それらの結果を、図 4.18 に示す。

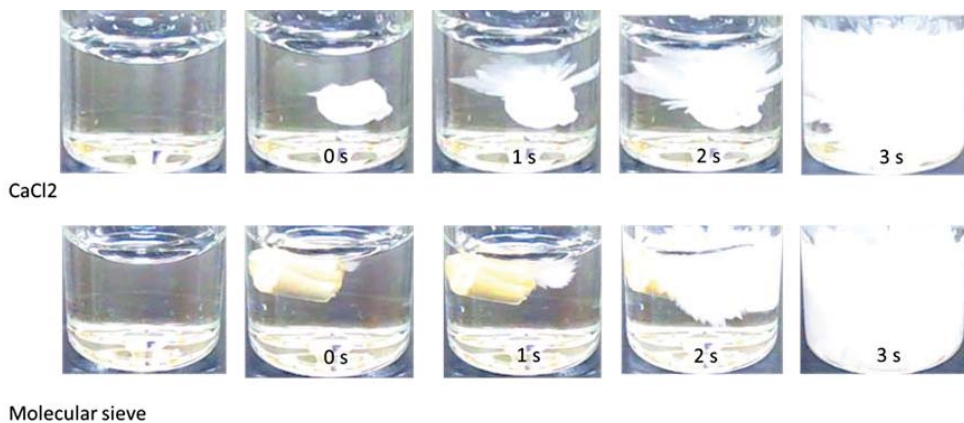


図 4.18 脱水剤を用いた SAT55wt%過冷却液体の核生成実験

図 4.18 から、SAT 水溶液の過冷却液体に、塩化カルシウム、モレキュラシーブを投入すると、発核結晶化が起こることがわかる。塩化カルシウム、モレキュラシーブの投入によ

り、SAT 水溶液内の局所的な脱水が生じ、発核結晶化したと推定される。これらの結果は、 Ag^+ イオンが SAT のクラスターの水の脱水過程を支持するものであると考える。

また、 Ag^+ を添加することによって発核は起こるのか、例えば硝酸銀のような形で銀イオンをいれると発核するか、という疑問を明らかにするため補足実験として以下を行った。SAT55wt%水溶液に固体の硝酸銀を投入したところ、発核はしなかった。一方、15wt%の硝酸銀水溶液を注入した場合、円盤状の形に発核結晶化したところで成長が停止し、SAT 水溶液全体は、結晶化しなかった。

このことは、溶液中の銀イオンが発核に関与している可能性を示唆するものである。 Ag^+ のおこす後続反応や電極近傍でおきるプロセスなどをあわせた全体のプロセスで、効率よい発核がおきているものと考えられる。

大鉢らは、 H_2O を D_2O に置換する割合を増やすと結晶成長が遅くなるという点で、水が律速段階に関与していることを示している[1]。SAT のクラスターのもつ水和水が、アノードから溶出した Ag^+ イオンに奪われることが律速であるとすれば、 Ag^+ イオンが SAT のクラスターの水の脱水過程を支持するものであると考える。

以上まとめると、クラスターはすでに内部に結晶構造を有しており、水和水で系に浮かんで過冷却液体として観測されている。従って、わずかな脱水でクラスター同士が結合すれば、単分子の場合以上に一気に大きな結晶へ成長する。 Ag^+ イオンが放出され、これが溶解するために最も電極に近いクラスターが水和水を奪うと、クラスター同士の結晶化が促進されると考えられる。

SAT が埋め込まれた Ag アノードは、あらかじめ SAT 結晶核の下地があることから、その下地が SA クラスターの堆積に有利に働き、発核結晶化が促進すると考えられる。

発核して 1 回使用した SAT 溶液を加熱再生したときに電極を埋め込んだ SAT は、融けてしまうのではないかというのが、よく聞かれる疑問点である。しかし、Rogerson ら [12] は、SAT ヒートパックに使われる発核装置である金属トリガーでは、加熱再生の際に結晶が溝の中で生き残っていることを示し、金属トリガーによる発核メカニズムを示している。

加熱融解時の SAT 結晶核の残留に関し、金属トリガーによるヒートパックの結晶化についてまとめた内容を図 4.19 に示す。

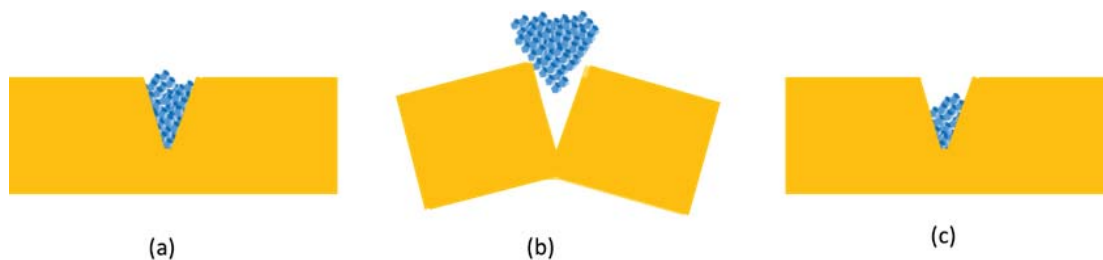


図 4.19 金属トリガーによるヒートパックの結晶化 [12] (a)金属トリガー表面内のクラックに、結晶核が存在 (b)金属トリガーを折り曲げ⇒結晶核が金属から外れ、結晶化 (c)高い温度で維持しても、結晶核は残留

図 4.19 から、金属トリガーによるヒートパックの結晶化においては、まず金属トリガー表面内のクラックに結晶核が存在し、金属トリガーを折り曲げた場合、その結晶核が金属から外れ、結晶化するとしている。なお融点以上の高い温度で融解しても、その結晶核は残留していることを示している。

SAT 水溶液の加熱融解初期では、Ag アノードの表面上までに、SAT の結晶核が埋め込まれている。一方 SAT の融点以上で加熱融解した場合、電極表面の SAT のクラスターが優先して融解し、Ag 電極溝部の SAT の結晶は残留する。これは SAT 水溶液との界面、つまり面積が小さいので、融解しにくいと考えられる。このようにして残留した溝内部の SAT の結晶は、再機能すると推定した。長寿命（発核くり返し寿命）性能に関する事実は、上述の加熱融解時の SAT 結晶核の残留に関するモデルを支持するものである。

二つ目の疑問が、 Ag^+ イオンがどのような経過をたどるかである。その疑問を明らかにするために、Ag 丸棒 $\phi 2\text{mm}$ 電極セルの SAT 水溶液の pH 値の 1.6V 印加時のパルスサイクル依存性について実験し、その結果を図 4.20 に示す。

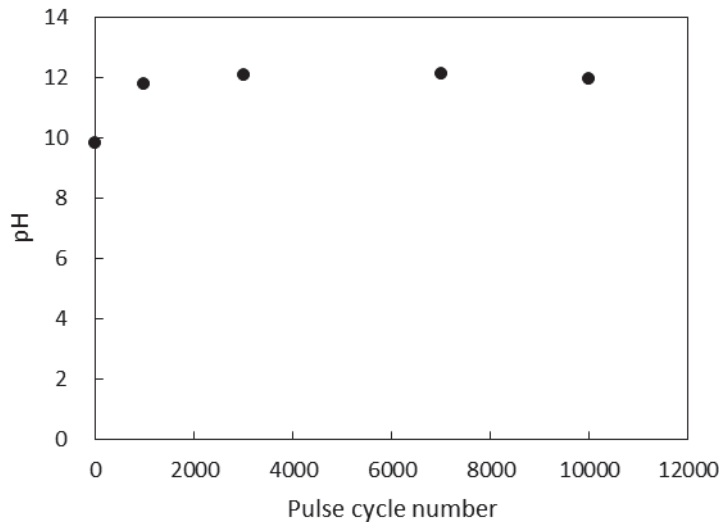


図 4.20 SAT55wt%水溶液の pH 値の 1.6V パルスサイクル数依存性 (室温 25°C)

図 4.20 から、パルスサイクル前の pH は 9.5~10 を示した。一方、パルスサイクル後 (1000、2000、3000、7000、10000 サイクル) では、pH 値は、約 11.5~12 を示した。SAT 水溶液は、パルスサイクル後、pH が上昇した。2V パルスサイクルでも、pH 値は 1.6V パルスサイクルと同様な値を示した。従って、パルスサイクルに伴うアノードからの Ag 溶出により、SAT 水溶液の pH が上昇したと推測される。

pH 測定の結果から、1.6V、2.0V パルスサイクル後、SAT 水溶液と Ag アノードの表面には、酸化銀が形成されていると考えられる。特に XPS 測定の結果から、2.0V パルスサイクル後ではより顕著に、Ag アノード表面に酸化銀が堆積していることが示唆された [8]。

Ag 溶出に伴い、SAT 水溶液の pH 上昇 (アルカリ化) することがわかった。くり返し試験であるパルスサイクルを経ると、反応溶液は黒色化し、酸化銀が沈殿して水相から退出すると考えられる。このため pH は、新たな Ag^+ イオン放出と水和による水酸化銀の生成、そして酸化銀になって沈殿することで、一定に保たれると考えられる。

4.4 結論

最も安価で、蓄熱量が大きく、低電圧印加で発核し、結晶成長することで発熱が得られる酢酸ナトリウム三水和物 (SAT) において電気発核メカニズムを明らかにする研究を行った。まず自発的結晶成長と最も関係あるとされ、既に存在が指摘されている結晶クラスターの大きさを調べるため、動的光散乱法による SAT 過冷却液体の直接観察を試みた。この際に通常の観察法に加えて、飽和食塩水を媒体に用いてクラスターを安定化し、そのままの状態を観測する方法を開発した。その結果 SAT 過冷却液体中に、粒径ピーク値が 10~

800nm(0.01~0.8 μ m)の範囲でSAクラスターが存在していることがわかった。これは従来の研究で示されていたSAT過冷却液体の化学種に対する常識を大きく覆す事実である。また、通常の測定では濃度が高くなると、クラスターサイズが大きくなる傾向がみられ、これは町田らのSTEM観察の結果と整合する。しかし、重みをつけた平均に相当する光散乱のZ平均粒径やゼータ電位からの評価では、むしろ巨大クラスターが主に含まれる溶液構造が明確であり、特に高濃度水溶液では電気発核に直接関わる酢酸ナトリウムは巨大クラスターとして存在することが示唆される。

電気発核セルにおいて、Agアノードから必ず発核し、結晶化することを再確認した。一方Cu電極セルでは、2.6Vと高電圧でも瞬間発核しないことを確認し、CuはAgより極めて溶出しにくいことがわかった。このことにより、「電気発核」は単純な電界の効果ではなく、電極の溶出が重要な条件であることがわかった。発核の繰り返し試験では、pHが10から12に上昇し、以後一定値に保たれていることがわかった。これは、水酸化銀の生成を支持する結果である。よって、反応溶液の黒色化が観察されることから、酸化銀の沈殿生成による水相からの離脱により、SAT水溶液内には繰り返し試験のたびに、常に新しいAgイオン放出と水酸化銀の生成が起こりうることを示唆する。

SAクラスターは内部に結晶構造を有しており、水和水で系に浮かんで過冷却液体として観測されている。従って、わずかな脱水でクラスター同士が結合すれば、一気に大きな結晶へ成長する。Agアノードを用いた電気発核ではAg⁺イオンが放出され、これが溶解するために最も電極に近いクラスター水和水を奪うことにより水酸化銀が生成し、クラスター同士の結晶化が促進されるというメカニズムを提唱する。このメカニズムの実証実験のため、SAT水溶液の過冷却液体に、水を奪いやすい塩化カルシウム、モレキュラシーブを投入した場合、瞬時に結晶化が起こることを確認できた。このことはクラスターの水和水の脱水が、結晶成長につながることを示すものであると考える。

参考文献

- [1] T.Ohachi, M.Hamanaka, H.Kanda, S.Hayashi, I.Taniguchi, T.Hashimoto, Y.Kotani, Electrical nucleation and growth of NaCH₃COO·3H₂O, J. Cryst. Growth 99 (1990) 72-76.
- [2] 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 (2002) 414-418.
- [3] C.Motoc, An electric field influence on dendritic growth, J.Cryst.Growth 12 (1972) 309-315.
- [4] D.Kashchiev, Nucleation in external electric field, J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 128-130.
- [5] R.Dhanasekaran and P.Ramasamy, Two-dimensional nucleation in the presence of an electric field, J.Cryst.Growth 79 (1986) 993.

- [6] H.Machida, T.Sugahara, I.Hirasawa, Relationship between supercooling stability and solution structure in sodium acetate aqueous solution. *J. Cryst. Growth* 475 (2017) 295-299.
- [7] Y.Matsushita, H.Sekiguchi, K.Ichiyanagi, N.Ohta, K.Ikezaki, Y.Goto and Y.C.Sasaki, Time-resolved X-ray tracking of expansion and compression dynamic in supersaturating ion-networks, *Sci.Rep.* 5 (2015) 17647-17654.
- [8] K.Sakurai, N.Yoshinaga, R.Yagi, N.Tomimatsu, K.Sano, Effect of embedding sodium acetate trihydrate on the Ag anode in an electrical nucleation cell of a supercooled latent heat storage material, *Solar Energy* 173(2018)1306-1314.
- [9] D.Kashchiev and G.M. van Rosmalen, Review : Nucleation in solutions revisited, *Cryst. Res.Technol.* 38 (7-8) (2003) 555-574.
- [10] Z.Ma, H.Bao, A.P.Roskilly, Study on solidification process of SAT for seasonal solar thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 99-107.
- [11] T.S. Cameron, Kh.M.Mannan and Md.O.Rahman, The crystal structure of sodium acetate trihydrate, *Acta Cryst.* B32 (1976) 87.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876002367>
- [12] M.A.Rogerson, S.S.S.Cardoso, Solidification in heat packs:
III. Metallic Triger, *AIChE J.* 49 (2) (2003) 522-529.

第5章

二元系含フッ素高分子の結晶化の解明

5.1 はじめに

無機塩や有機化合物の単結晶は溶液の再結晶で作成されることが一般的であり、シリコンなどの結晶は融解物からの結晶化で得られる。これらにおいては、結晶と溶液中のイオンや分子または結晶と非晶部分との間に化学平衡があり、準静的に結晶化が進行することにより単結晶が生成する。第2章-第4章では、酢酸ナトリウムの濃厚水溶液からの結晶生成を取り扱った。この系は、過飽和溶液が安定であることから、古くから潜熱を保つ蓄熱材として研究開発がされてきた。その結晶化を検討することによって、結晶水を含む結晶生成は濃厚水溶液では希薄溶液と同様な平衡が存在しないこと、などを明らかにした。一方で、高分子の結晶化では、分子やイオンの結晶で見られる多形に相当する、エネルギーが近い複数の構造が存在することが多く、酢酸ナトリウムとは違う意味で平衡支配ではない結晶化が存在する。本章ではこの点が顕著である二元系含フッ素高分子の結晶化について各種測定を行い、詳細を解明した。

彦坂が提唱した滑り拡散理論[1, 2]は、「分子が滑り易い hexagonal 相での結晶化では、厚化成長は容易であるため、伸びきり鎖結晶 (Extended Chain Crystal; ECC) が生成する。一方、分子鎖が滑り難い orthorhombic 相での結晶化では、厚化成長は困難であるため、折りたたみ鎖結晶 (Folded Chain Crystal; FCC) が生成する」ことをよく説明することができる。

大東らは、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体 (vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers; P(VDF/TrFE)) やポリフッ化ビニリデン (poly vinylidene fluoride; PVDF) に厚いラメラ状の ECC を生成させた場合、圧電性や耐熱性が向上することを示した[3, 4]。

高分子の結晶成長は、ラテラル成長と厚化成長の二つの成長機構が結合したものであるが、伸びきり鎖単結晶 (Extended Chain Single Crystal; ECSC) の成長機構については、いまだに不明な点が多い。従って、P(VDF/TrFE) のラテラル成長機構と厚化成長機構を明らかにすること、滑り拡散理論の予測を実証することは、高分子の結晶化機構解明の上でも、より高度な物性を示す材料開発のためにも重要である。

本研究の目的の一つは、偏光顕微鏡と透過型電子顕微鏡観察により、分子が滑り易い hexagonal 相への融液結晶化により、ECC、または ECSC が生成することを示すことであり、滑り拡散理論の予測を実証することである。

高圧下 (80MPa 下) で、フッ化ビニリデン (vinylidene fluoride; VDF) モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) において、分子が動き易い hexagonal 相で融液結晶化すると、分子が滑るこ

とにより、伸びきり鎖結晶 (ECC)、または伸びきり鎖単結晶 (ECSC) が生成することを確認した、従って、P(VDF/TrFE)においても、彦坂によって提唱された滑り拡散理論[1, 2]の予測が正しいことが示された[5]。

しかし、P(VDF/TrFE)の結晶成長機構については、十分明らかにはなっていない。

高分子の結晶成長は、ラテラル (沿面) 成長と厚化成長の二つの成長機構から成立するものであり、強誘電性高分子である P(VDF/TrFE) の成長機構を明らかにすることは、高分子の結晶化機構研究の上でも、より高度な物性を示す材料を開発する上においても重要なポイントである。

本研究の目的の一つは、強誘電性高分子である P(VDF/TrFE) の成長機構を明らかにすることである。

P(VDF/TrFE) の VDF モル分率 (X) - 温度 (T) 相図は、図 5.1 に示すように強誘電相である斜方晶 (orthorhombic) 相、常誘電相である六方晶 (hexagonal) 相、液 (liquid) 相からなり、 $X=0.82$ に三重点 (図 5.1 の Q) があることは、よく知られている[6]。

伸びきり鎖単結晶 (ECSC) の生成と、これらの相との関連を明らかにすることは極めて重要である。また、P(VDF/TrFE) の厚いラメラ結晶を育成することは、圧電性や耐熱性の向上に有効であり興味深い[6]。

三重点 VDF モル分率 ($X_{tri}=0.82$) 以下の共重合体の hexagonal 相における結晶化 (図 5.1 の path A) では、彦坂の滑り拡散理論から、分子鎖が滑り易く、厚化成長が容易であるため、ECSC の生成が期待される。このことは、すでに確認した[5, 7]。

一方、 $X_{tri}=0.82$ 以上の共重合体の結晶化においては、分子鎖の滑り拡散が困難な orthorhombic 相への結晶化となるため、厚化成長が困難になり、折りたたみ鎖結晶の生成が期待される。実際に、通常の結晶化条件では、球晶が生成する[8]。しかし、融点直下の小さな過冷却度 (ΔT) 下での結晶化 (図 5.1 の path B) においては、ポリエチレン (PE) でみられるように[9]、準安定な hexagonal 相が過渡的に出現する可能性があり、その場合には、ECSC の生成が期待できる。実際に、大東らは $X=0.86$ 、 $X=0.88$ の P(VDF/TrFE) において熱処理することにより、rotational 相 (準安定な hexagonal 相) が出現し、約 $0.1 \mu\text{m}$ の伸びきり鎖結晶的な厚いラメラが得られることを示した[6]。

本研究の目的の一つは、常圧における VDF モル分率と温度の相図では、安定な orthorhombic 相 ($X_{tri}=0.82$ 以上の VDF 分率の P(VDF/TrFE)) の範囲で結晶成長の形式を明らかにすることである。

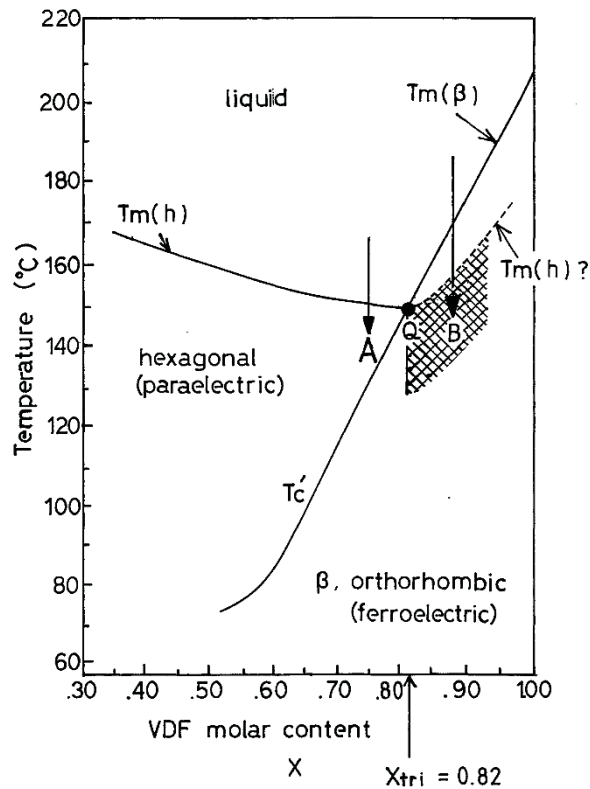


図 5.1 P(VDF/TrFE)の VDF モル分率と温度の相図
Q はトリプルポイント、A と B は結晶化パス

5.2 実験

5.2.1 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶の形態

試料には、セントラル硝子（株）提供の VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) ($M_w=1.9 \times 10^5$) を使用した。ダイヤモンド窓付きピストンシリンダー型圧力装置を使用して、融液における等温結晶化を行った。なお過冷却度 ΔT は、 $\Delta T=T_m(\text{融点})-T_c(\text{結晶化温度})$ と定義した。本実験は、すべて 80MPa の圧力下で行った。

なお、高圧結晶化(80MPa)を行うにあたり、結晶化温度の範囲（過冷却度の範囲）を決定するため、高圧下での示差熱量測定 (DTA) を行った。昇温時における吸熱ピークから融点を調べ、昇温時、及び降温時におけるキュリー点温度 (hexagonal 相と orthorhombic 相の相転移点) を調べた。

高圧下における等温結晶化を行い、偏光顕微鏡カメラで直接観察、記録した。その結晶化させたサンプルを圧力クエンチ後、液体窒素で破断し、破断面を二段レプリカ法で処理し、透過型電子顕微鏡で観察した。

5.2.2 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶のラテラル成長

高圧下での融液結晶化では、試料にセントラル硝子(株)提供のVDFモル分率0.78のP(VDF/TrFE) ($M_w=1.9 \times 10^5$)を使用した。ダイヤモンド窓付きピストンシリンダー型圧力装置を使用し、80MPaで等温結晶化を行った。低過冷却度の範囲($\Delta T=8\sim 24\text{K}$)においては等温結晶化を行い、偏光顕微鏡カメラで直接観察、記録した。また、 $\Delta T=24\sim 33\text{K}$ の高過冷却度範囲においては、cooling rate 約8K/minで徐冷結晶化を行い、高感度偏光顕微鏡ビデオシステムで記録、測定した。記録データをもとに、伸びきり鎖単結晶の超軸方向のラテラル成長速度を測定した。

常圧下での融液結晶化では、試料にダイキン工業(株)提供のVDFモル分率0.75のP(VDF/TrFE)を使用し、自作のホットステージで等温結晶化を行った。

5.2.3 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶生成における準安定な六方晶相の役割

$X_{\text{tri}}=0.82$ 以下のVDFモル分率の試料には、 $X=0.75$ (ダイキン工業(株)提供)と $X=0.78$ (セントラル硝子(株)提供)のP(VDF/TrFE)を使用した。一方、 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以上のVDFモル分率の試料には、 $X=0.88$ (ダイキン工業(株)提供)と $X=0.89$ (セントラル硝子(株)提供)のP(VDF/TrFE)を使用した。 $X=0.75$ と $X=0.89$ のP(VDF/TrFE)のサンプルにおいて、Differential Scanning Calorimetry (DSC)測定を行った。大気圧下で融液等温結晶化を行い、結晶化の様子を、偏光顕微鏡で直接観察した。結晶化のある段階で、氷水中でクエンチし、破断面をレプリカ法で処理し、透過型電子顕微鏡で観察した。

5.3 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶の形態

5.3.1 高圧下 DTA 測定

VDFモル分率が0.78であるP(VDF/TrFE)の高圧結晶化(80MPa)を行うにあたり、結晶化温度の範囲(過冷却度の範囲)を決定するため、高圧下での昇温時、及び降温時における示差熱量測定(DTA)を行い、融点、hexagonal相からorthorhombic相への相転移点の確認を行った。その結果を、図5.2に示す。

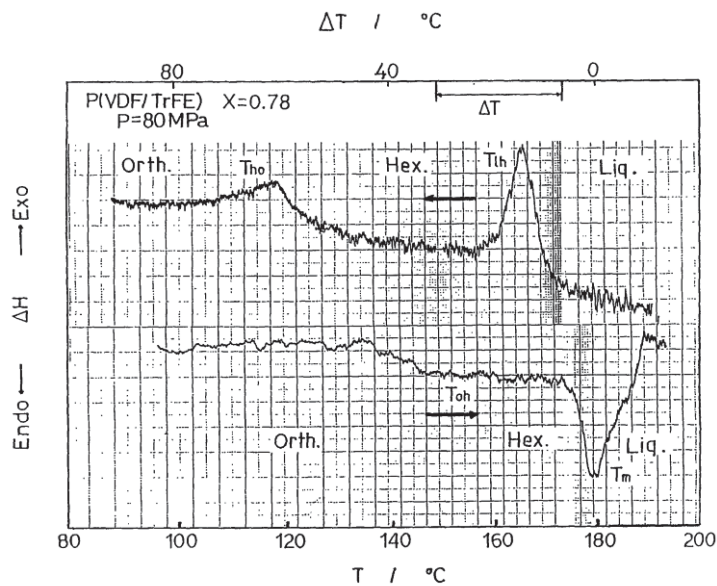


図 5.2 DTA 測定 (昇温、降温時)
P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80Mpa

図 5.2 の結果から、80Mpa において、昇温時にみられる吸熱ピークから、融点 (T_m) は約 180°C であることがわかった (なお、orthorhombic 相から hexagonal 相への相転移点 (T_{oh}) は、約 150°C)。一方、降温時における hexagonal 相から orthorhombic 相への相転移点 (T_{ho}) は、約 118°C 、liquid 相から hexagonal 相への相転移点 (T_{lh}) が、約 163°C であることがわかった。

以上のことから、昇温時より降温時の方が、hexagonal 相が出現する温度範囲が大きくなることわかり、過冷却度 ΔT で考えると、約 $30\sim 40^\circ\text{C}$ レベルでも、分子の動き易い hexagonal 相での結晶化が可能であることが、この DTA 測定の結果からいえる。

この DTA 測定の結果を踏まえ、VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) の hexagonal 相での、80MPa の高圧下での等温結晶化を行い、偏光顕微鏡観察、透過型電子顕微鏡観察を行った。

5.3.2 偏光顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察

VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) の分子が動き易い hexagonal 相へと、80MPa の高圧下で等温結晶化を行った。

過冷却度 $\Delta T=8\text{K}$ (結晶化時間は、約 6 時間半) での等温結晶化時の偏光顕微鏡像を図 5.3 に、過冷却度 $\Delta T=30\text{K}$ (結晶化時間は、約 3 分) の等温結晶化時の偏光顕微鏡像を、図 5.4 に示す。

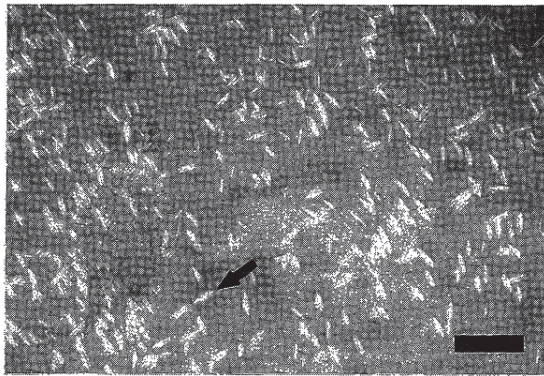


図 5.3 偏光顕微鏡像 P(VDF/TrFE)
VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa、 $\Delta T=8K$
結晶化時間：6h 29min
スケールバー：50 μm

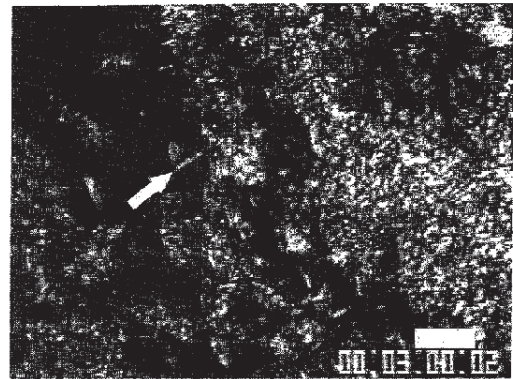


図 5.4 偏光顕微鏡像 P(VDF/TrFE)
VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa、 $\Delta T=30K$
結晶化時間：3min
スケールバー：30 μm

図 5.3 から、P(VDF/TrFE)は、偏光顕微鏡による直接観察によって、葉巻状の結晶形態であることが確認できた。この形態は、ポリエチレンを高圧結晶化したときに得られた ECSC の形態に似ており、P(VDF/TrFE)においても、ECSC が生成していることが示唆された結果を得た。

図 5.4 から、図 5.3 の過冷却度 $\Delta T=8K$ （結晶化時間は、約 6 時間半）と同様に、偏光顕微鏡による直接観察によって、葉巻状の結晶形態であることが確認できた。過冷却度 ΔT に約 $20^{\circ}C$ の差があっても、分子が動きやすい hexagonal 相が出現し、ECSC が生成していることが示唆される結果である。

VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE)の分子が動きやすい hexagonal 相へと、80MPa の高圧下で等温結晶化した。そこで得られた P(VDF/TrFE)は葉巻状の結晶形態であることが確認でき、ポリエチレンを高圧結晶化したとき得られた ECSC の形態に似ており、P(VDF/TrFE)でも ECSC が生成していることが示唆された。そこで、結晶化させたサンプルを圧力クエンチ後、液体窒素で破断し、破断面を二段レプリカ法で処理し、透過型電子顕微鏡で観察した。

図 5.5 に、図 5.3, 5.4 とは結晶化条件は異なる ($\Delta T=13.3K$ 、結晶化時間約 3 時間 40 分) もの、その破断面の透過型電子顕微鏡像を示す。



図 5.5 透過型電子顕微鏡像

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa、 $\Delta T=13.3K$

結晶化時：3h 41min、スケールバー：1 μm

図 5.5 の透過型電子顕微鏡像によって、厚み約 1 μm の分子鎖が完全に伸び切った ECSC が、確認された（分子鎖は約 0.7 μm ）。孤立した ECSC や、積層した ECSC が観察された。孤立した ECSC は、P(VDF/TrFE) で初めて確認された。

図 5.6 に、VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) の分子が動き易い hexagonal 相へと、80MPa の高圧下で等温結晶化した（過冷却度 $\Delta T=16K$ 、結晶化時間約 25 分）ときの偏光顕微鏡像を示す。

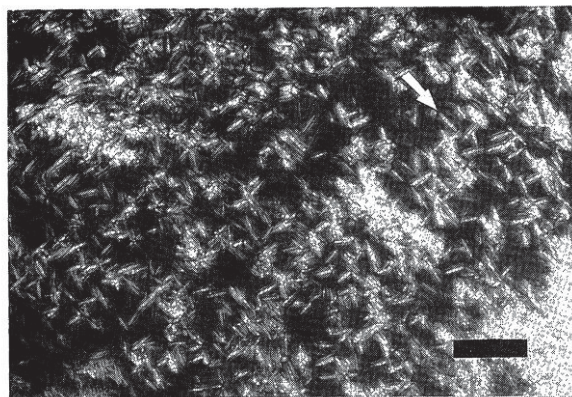


図 5.6 偏光顕微鏡像

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa、 $\Delta T=16K$

結晶化時間：23min 30s、スケールバー：50 μm

図 5.6 の偏光顕微鏡像から、過冷却度 $\Delta T=16\text{K}$ での結晶化で得られた P(VDF/TrFE) は、葉巻状の結晶形態であることが確認できた。この形態は、図 5.3 で示した $\Delta T=8\text{K}$ での結晶化時の ECSC の形態に似ており、 $\Delta T=16\text{K}$ の条件下でも ECSC が生成していることが示唆された。

そこで、結晶化させたサンプルを圧力クエンチ後、液体窒素で破断し、破断面を二段レプリカ法で処理し、透過型電子顕微鏡で観察した。図 5.7 及び 5.8 に、その破断面の透過型電子顕微鏡像を示す。

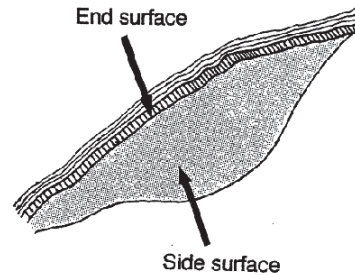
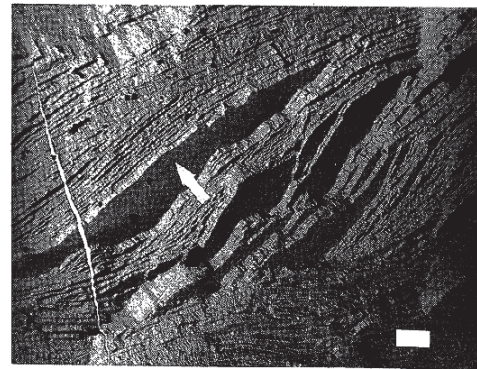
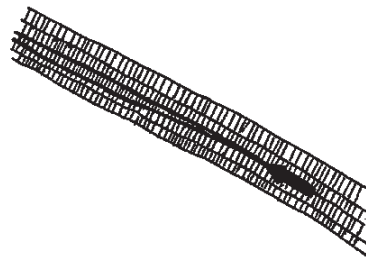
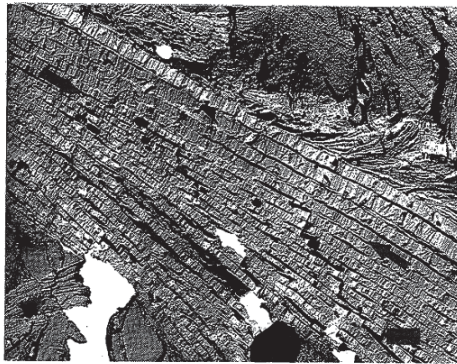


図 5.7 透過型電子顕微鏡像
(stacked lamella)

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$
80MPa、 $\Delta T=16\text{K}$
結晶化時間: 23h 17min
スケールバー: $1\mu\text{m}$

図 5.8 透過型電子顕微鏡像
(flat lamella)

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$
80MPa、 $\Delta T=16\text{K}$
結晶化時間: 23h 17min
スケールバー: $1\mu\text{m}$

図 5.7 に示された透過型電子顕微鏡像のように、結晶化がかなり進んだ段階で圧力クエンチした場合には、積層構造が観察された。積層している各ラメラは、孤立ラメラにみられるテーパー形状を示さず、厚さは一定であった。

図 5.8 に示された透過型電子顕微鏡像では、flat on に近い状態の積層ラメラを示している。この写真から各ラメラの端面も約数十 μm の広い範囲にわたって非常に平坦である

ことが確認された。こうした互いに平行な積層構造は、先に大東らが報告した約 $0.1 \mu\text{m}$ のラメラの積層構造と同じもので、P(VDF/TrFE)に特徴的な形態と思われる[4]。

5.3.3 結論

高圧下(80MPa)で、VDF モル分率 0.78 (VDF と温度の相図における三重点：VDF モル分率 0.82。この場合、VDF モル分率 0.82 以下) の P(VDF/TrFE)の分子が動き易い hexagonal 相へと等温結晶化した。そこで得られた P(VDF/TrFE)は、偏光顕微鏡による直接観察によって、葉巻状の結晶形態であることが確認できた。この形態は、ポリエチレンを高圧結晶化したときに得られた ECSC の形態に、似ていることがわかった。

透過型電子顕微鏡による観察によって、 $0.3\sim 0.8 \mu\text{m}$ の孤立した ECSC や、スタックした ECC が観察された。孤立した ECSC は、P(VDF/TrFE)で初めて、確認された。

以上の結果から、P(VDF/TrFE)でも、PE と同様な現象が確認された。従って、分子が動き易い hexagonal 相で融液結晶化すると、分子が滑ることにより、ECC、または ECSC が生成したことから、彦坂によって提唱された滑り拡散理論の予測が正しいことが P(VDF/TrFE)でも示された。

この結果は結晶化の過程で現れる準安定相の流動性の重要性を確認したものである。高分子共重合であることから、成分量の構成要素、モル比を変えることで所望の物性の制御が可能であることを示している。

5.4 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶のラテラル成長

5.4.1 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80MPa

高圧(80MPa)下で結晶化した、VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE)のラテラル成長を調べた。融点は 180°C で、安定な分子が動き易い hexagonal 相がみられる $\Delta T=10\sim 33\text{K}$ の範囲で結晶化を行った。

§1 線形ラテラル成長

図 5.9(a)-(c)に、 $\Delta T=11\text{K}$ で結晶化された偏光顕微鏡像を示す。葉巻状の孤立した結晶がみられ、彦坂らが示した VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE)の偏光顕微鏡像[3]と似ていることが確認された。従って、これは P(VDF/TrFE)の ECSC が生成しているものと考えられる。

図 5.9(a)-(c)の結晶長(a)は、時間(t)とともに増加した。なお図 5.9(f)で示されるように、a は長尺方向に沿った ECSC の長さとして定義される。

図 5.10 に示すように、 a は t の増加とともに直線的に増加した。これはラテラル成長が、安定的な成長であることを示している。ラテラル成長速度 V は、孤立した伸びきり鎖単結晶の長軸方向の長さ (a) の時間 (t) の変化から、 $V \approx 1/2 (da/dt)$ として定義される。

なお、融解過程の場合、図 5.9 (d) と 5.9 (e) に示すように、 a は時間経過 (t) とともに直線的に減少した (図 5.10)。

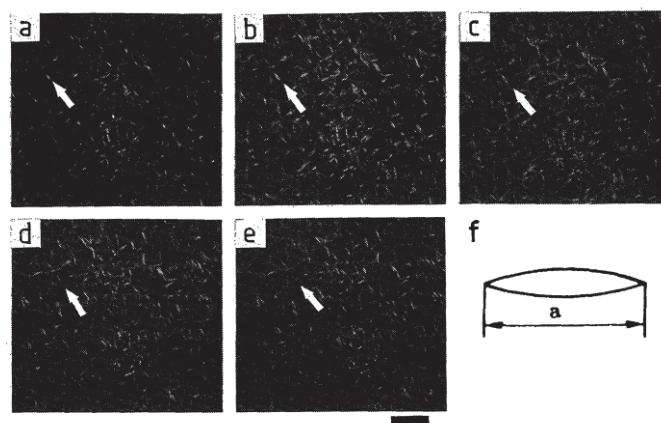


図 5.9 偏光顕微鏡像

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa

等温結晶化：(a, b, c) $\Delta T=11K$ 、融解過程：(d, e) $\Delta T=-1.0K$

結晶化時間：(a) 1h 7min、(b) 1h 44min、(c) 2h 17min

融解過程：(d) 12min、(e) 20min

スケールバー：50 μm

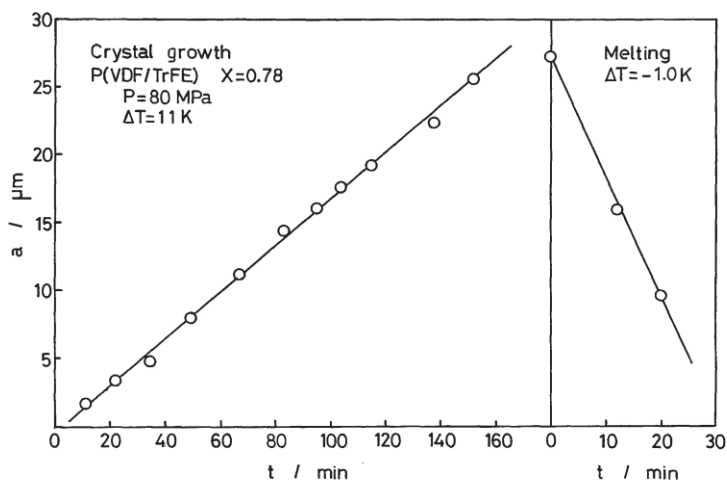


図 5.10 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長 ($\Delta T=11K$) と融解状態 ($\Delta T=-1.0K$)

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80MPa

図 5.11(a)-(c)に、 $\Delta T=30\text{K}$ で結晶化された偏光顕微鏡像を示す。これらの偏光顕微鏡像から、葉巻状の孤立した結晶がみられ、図 5.9 で観察された偏光顕微鏡像と似ていることが確認された。これは、P(VDF/TrFE)の ECSC が生成しているものと考えられる。また、この結果から ΔT の増加とともに、P(VDF/TrFE)の形態は、変化していないこともわかった。高い ΔT においても、図 5.11(a)-(c)における ECSC の結晶長(a)は、時間(t)とともに増加していることも、確認できた。よって、高い ΔT でも、ECSC のラテラル成長は、安定的な成長を示す結論を得た。図 5.12 に示すように、高い ΔT において、a と t の関係が直線性を示し、ラテラル成長速度 V が、容易に得られることがわかった。

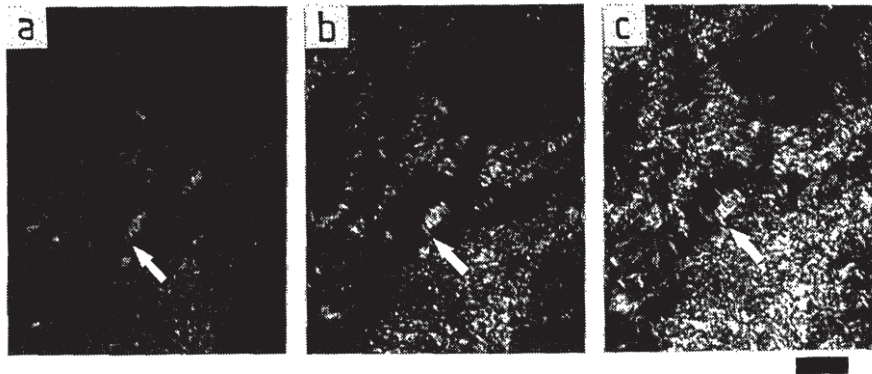


図 5.11 偏光顕微鏡像 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 X=0.78、80MPa
 等温結晶化：(a, b, c) $\Delta T=30\text{K}$ 、結晶化時間：(a) 11s、(b) 21s、(c) 31s
 スケールバー：30 μm

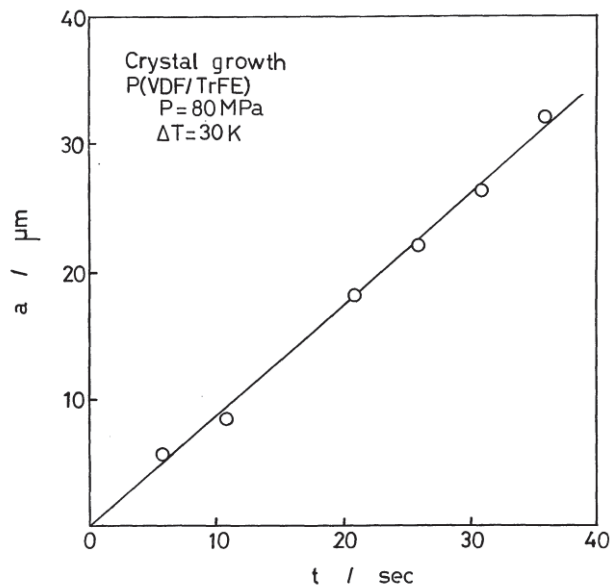


図 5.12 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長 ($\Delta T=30\text{K}$)
 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80MPa

§2 ラテラル成長速度 V の過冷却度 ΔT 依存性

P(VDF/TrFE)、VDF モル分率 0.78、高圧 (80MPa) における低過冷却度下の V は、 a の t に対するプロット図 5.13 に示し、ラテラル成長速度 V を求めた。

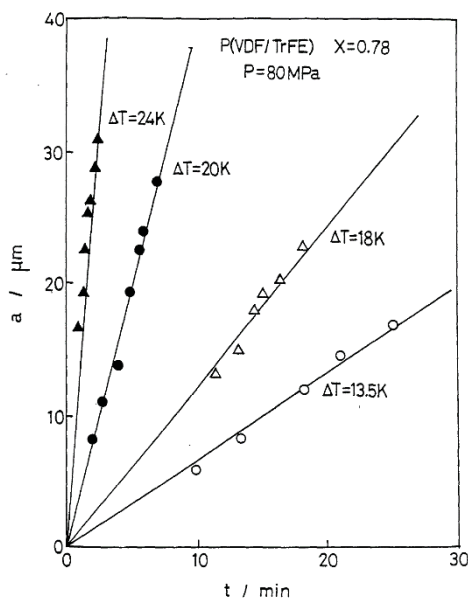


図 5.13 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長の ΔT 依存性
P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.78$ 、80MPa

ΔT が大きくなるに従い、 V が著しく増大することがわかった。高過冷却度下の V は、非常に成長が速いので、徐冷結晶化における a の時間変化から求めた。ここで、 ΔT は 8K/min で増大させている。なお、 ΔT の増大とともに、 V が増大することがわかった。

図 5.13 から算出されたラテラル成長速度 V をもとに、過冷却度の逆数 $1/\Delta T$ に対する $\log V$ の値をプロットしたグラフを、図 5.14 に示す。

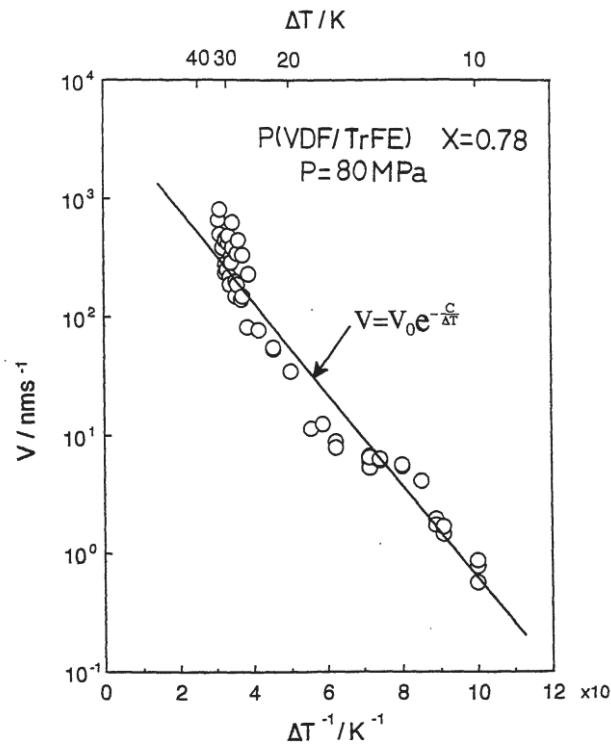


図 5.14 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長速度 V の $1/\Delta T$ 依存性
 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80MPa

図 5.14 が示すように、広い ΔT 範囲で直線的であり、実験式は $V \propto (-C/\Delta T)$ で表されることがわかった（ただし、 C は const）。この事実から、この P(VDF/TrFE) の ECSC の成長は、二次元核生成律速型であることが明らかになった。

5.4.2 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.75、0.1MPa

常圧 (0.1MPa) で結晶化した VDF モル分率 0.75 の P(VDF/TrFE) のラテラル成長を調べた。融点は 149°C で、安定な分子の動き易い hexagonal 相がみられる $\Delta T=6\sim 10\text{K}$ の範囲で結晶化を行った。

§1 線形ラテラル成長

図 5.15(a)-(c) に、 $\Delta T=6.5\text{K}$ で結晶化された偏光顕微鏡像を示す。葉巻状の孤立した結晶がみられ、VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) の偏光顕微鏡像 (図 5.9) と似ていることが確認された。従って、これは ECSC が生成しているものと考えられる。図 5.16 において、 a は t の経過に伴い、直線的に増加していることがわかった。このことは、VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) でみられるように、ラテラル成長が安定的な成長であることを示している (図 5.10)。融解過程の場合、図 5.15(d) と (e) に示すように、 a は t とともに直線的に減少した (図 5.16)。

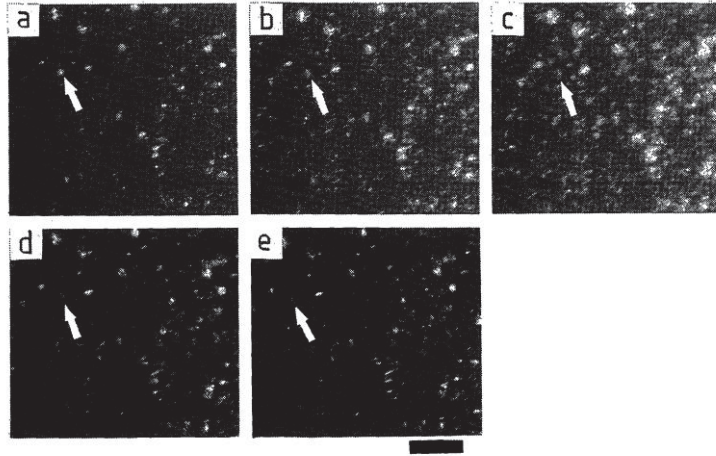


図 5.15 偏光顕微鏡像

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.75$ 、 0.1MPa

等温結晶化：(a, b, c) $\Delta T=6.5\text{K}$ 、融解過程：(d, e) $\Delta T=-1.0\text{K}$

結晶化時間：(a) 48min、(b) 1h 1min、(c) 1h 16min

融解過程：(d) 12s、(e) 53s

スケールバー： $50\mu\text{m}$

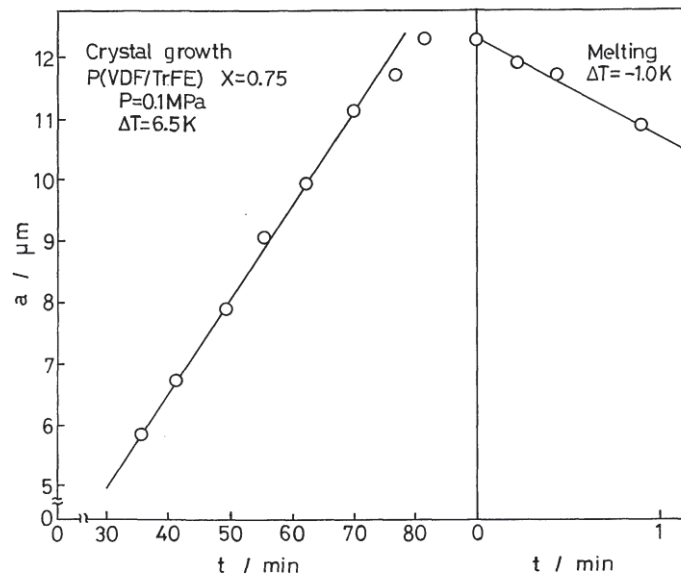


図 5.16 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長 ($\Delta T=6.5\text{K}$) と融解状態 ($\Delta T=-0.1\text{K}$)

P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.75 、 0.1MPa

§2 ラテラル成長速度 V の過冷却度 ΔT 依存性

P(VDF/TrFE)、VDF モル分率 0.75、常圧 (0.1MPa) における過冷却度の逆数 $1/\Delta T$ に対する $\log V$ の値をプロットしたグラフを、図 5.17 に示す。

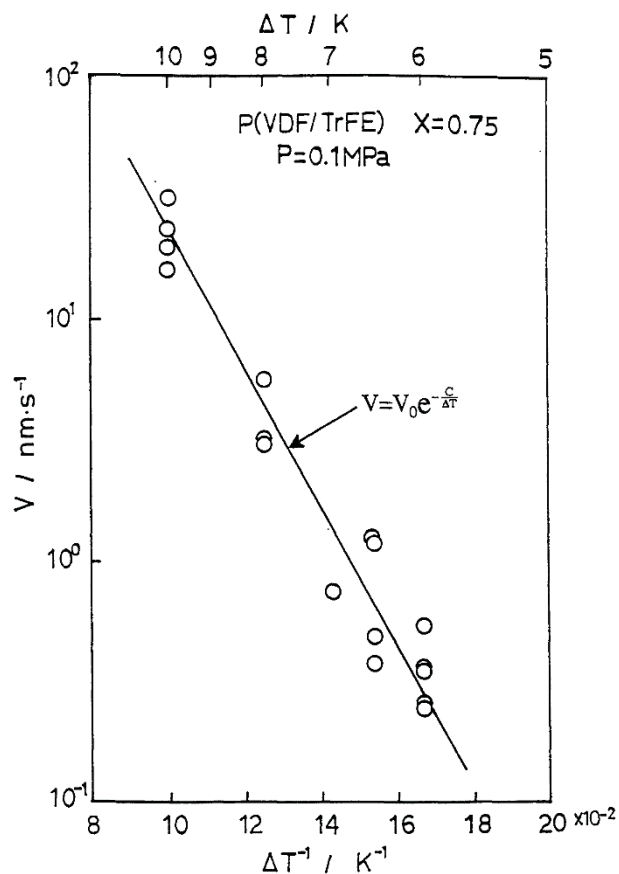


図 5.17 伸びきり鎖単結晶のラテラル成長速度 V の $1/\Delta T$ 依存性
P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.75、0.1MPa

図 5.17 が示すように、広い ΔT 範囲で直線的であり、実験式は $V \propto (-C/\Delta T)$ で表されることがわかった (ただし、 C は const)。この事実から、この ECSC の成長は、二次元核生成律速型であることが明らかになった。

5.4.3 核生成速度

図 5.18(a) と (b) は、孤立した ECSC の数 (N) の時間 (t) 依存性を示し、それぞれ P(VDF/TrFE) の VDF モル分率が 0.78、0.75、圧力が 80MPa、0.1MPa において、等温結晶化で得られたグラフである。

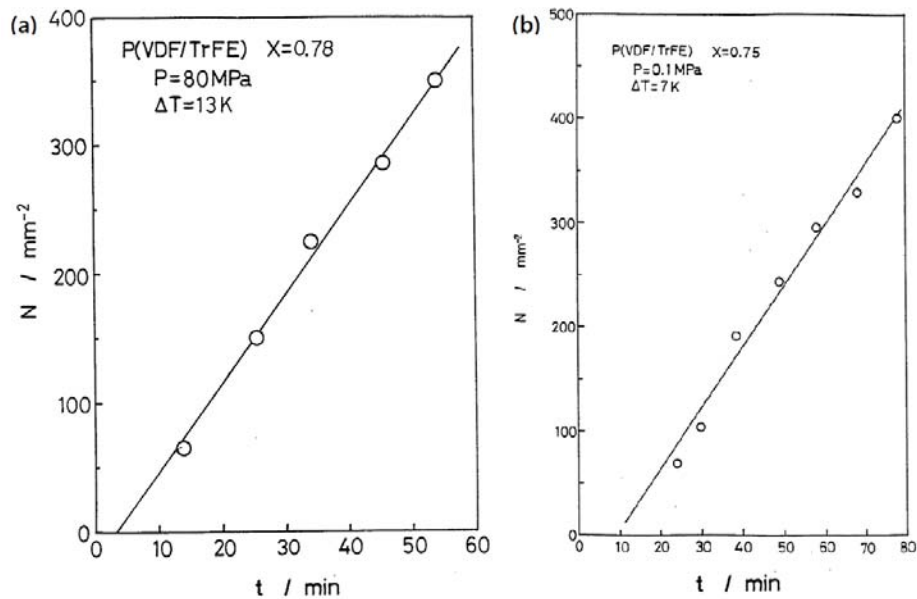


図 5.18 結晶数 (N) の時間 (t) 依存性 (a)P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.78、80MPa、 $\Delta T=13K$ 、(b)P(VDF/TrFE) VDF モル分率 0.75、0.1MPa、 $\Delta T=7K$

ECSC の数は、時間とともに直線的に増加していることがわかった。これは、三次元核 (第一次核) の数が、時間とともに直線的に増加していることを示している。

繰り返し結晶化したときに、同じ場所に ECSC がみられないかどうか、偏光顕微鏡で確認した。VDF モル分率 0.78 と 0.75 の ECSC の一次核の生成過程は、ポリエチレンの ECSC と同様であり、均一核生成であることがわかった。

5.4.4 結論

高圧 (80MPa) 下で結晶化した VDF モル分率 0.78 の P(VDF/TrFE) の ECSC のラテラル成長は、定常成長を示した。また、常圧下で結晶化した VDF モル分率 0.75 の P(VDF/TrFE) の ECSC のラテラル成長も、定常成長を示した。これらの共重合体の ECSC の過冷却度 (ΔT) に対するラテラル成長 (V) の対数のプロットは、 $V=V_0 \exp(-C/\Delta T)$ の実験式を与えた。ただし V_0 、 C は定数である。従って、これらのラテラル成長機構は、二次元核生成律速型であると結論した。

VDF モル分率 0.78 と 0.75 の P(VDF/TrFE) の ECSC の単位面積あたりの結晶の数は、結晶化時間とともに、直線的に増加することがわかった。高圧 (80Ma)、常圧 (0.1MPa) における等温結晶化を繰り返した行ったとき、P(VDF/TrFE) の ECSC は、同一の位置に出現しないことを確認した。従って、以上の二点から、核生成過程が homogeneous nucleation (均一核生成) であることが確認された。

5.5 フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体の伸びきり鎖単結晶生成における準安定な六方晶相の役割

5.5.1 DSC

§1 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以下

DSC でみると、orthorhombic 相-hexagonal 相の転移温度 (Curie 点) は、昇温時と降温時との間で大きなヒステリシスがみられる (図 5.19(a))、両者の間の温度領域が、準安定な hexagonal 相であり、 $X=0.75$ の場合には、約 50°C の広い ΔT の範囲でみられた。

§2 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以上

DSC では温度が変化するので、準安定な hexagonal 相が出現しないことがわかる (図 5.19(b))。しかし、偏光顕微鏡観察と透過型電子顕微鏡観察によって、以下に示す通り準安定な hexagonal 相が出現していることがわかった。

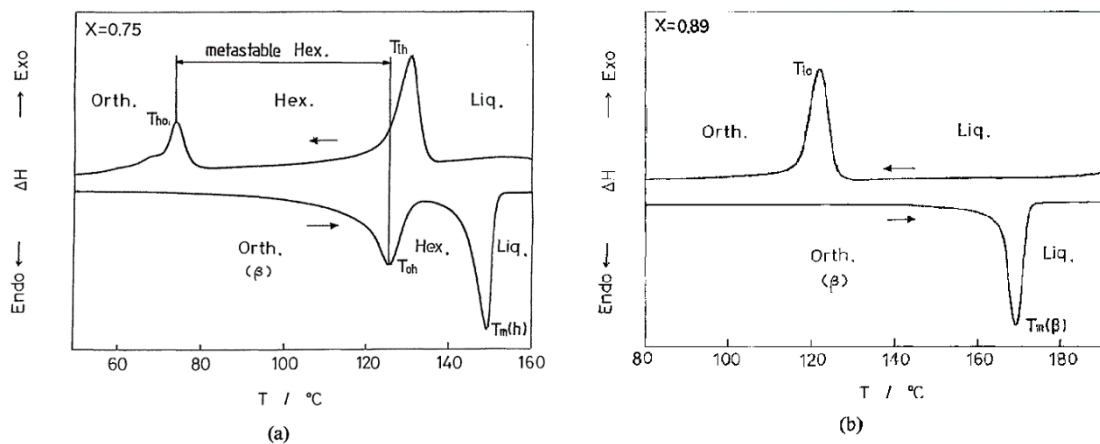


図 5.19 P(VDF/TrFE) の DSC 測定 (常圧)

(a) $X=0.75$ ($X_{\text{tri}}=0.82$ 以下)、(b) $X=0.89$ ($X_{\text{tri}}=0.82$ 以上)

5.5.2 偏光顕微鏡観察と透過型電子顕微鏡観察

§1 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以下 (ΔT 小) での結晶化 (path A)

安定な hexagonal 相での結晶化では、偏光顕微鏡的には葉巻状の結晶がみられ、電子顕微鏡観察により、厚い $0.4\mu\text{m}$ の ECSC の生成が確認できた (図 5.20 (a)、(b))。この事実は、安定な hexagonal 相では、分子鎖の滑り拡散が容易なため、ECSC が生成することを示している。

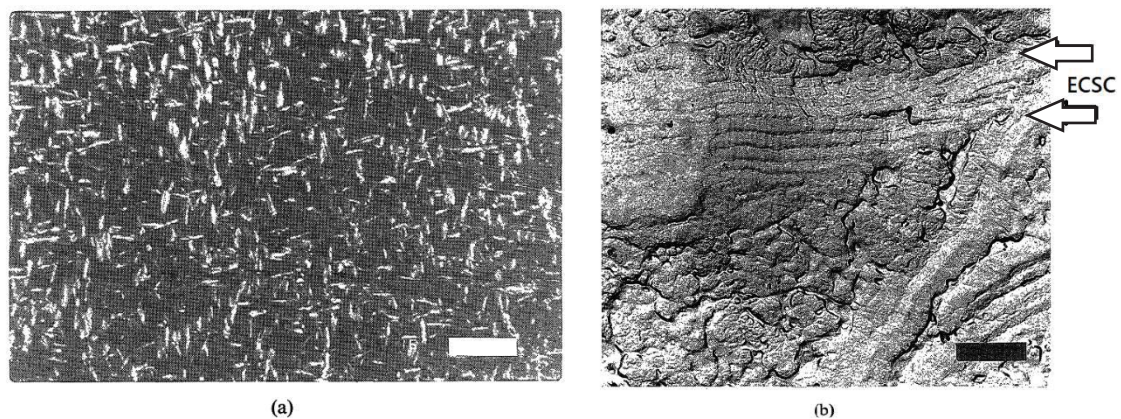


図 5.20 (a) 伸びきり鎖単結晶の偏光顕微鏡像 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.75$ 、 0.1MPa (常圧)、 $\Delta T=8\text{K}$ 、スケールバー： $50\mu\text{m}$ 、(b) 伸びきり鎖単結晶の透過型電子顕微鏡像 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.75$ 、 0.1MPa (常圧)、 $\Delta T=8\text{K}$ 、スケールバー： $1\mu\text{m}$

§2 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以上での結晶化 (path B)

安定な orthorhombic 相内でも高温での結晶化では、安定な hexagonal 相内の結晶化同様に、偏光顕微鏡観察から葉巻状の結晶が得られ、透過型電子顕微鏡観察により、 $0.4\mu\text{m}$ の厚い ECSC が得られた (図 5.21 (a)、(b))。この事実は、結晶化過程で準安定な hexagonal 相の出現を示唆している。

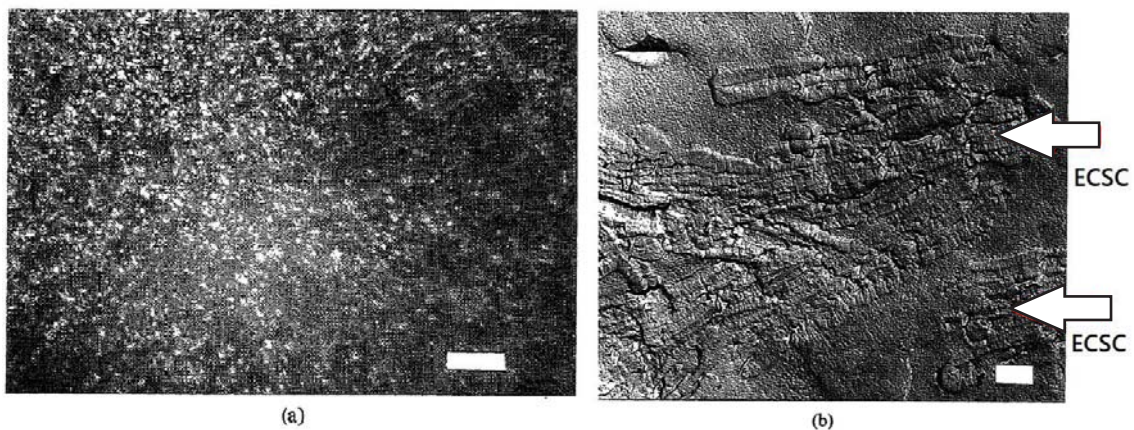


図 5.21 (a) 伸びきり鎖単結晶の偏光顕微鏡像 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.88$ 、 0.1MPa (常圧)、 $\Delta T=23\text{K}$ 、スケールバー： $50\mu\text{m}$ 、(b) 伸びきり鎖単結晶の透過型電子顕微鏡像 P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.88$ 、 0.1MPa (常圧)、 $\Delta T=23\text{K}$ 、スケールバー： $1\mu\text{m}$

5.5.3 準安定 hexagonal 相の証明

彦坂らは、PE の準安定 hexagonal 相-安定 orthorhombic 相転移を見出し、転移に伴い、光学顕微鏡的に外形が歪み、葉巻型結晶のラテラル成長が停止することを確認した[10]。 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以上の P(VDF/TrFE) についても、全く同様な外形の歪み(図 5.22)と、ラテラル

成長の停止 (図 5.23) が観察された。従って、この事実は、 $X_{tri}=0.82$ 以上の P(VDF/TrFE) についても、準安定な hexagonal 相が出現し、安定な orthorhombic 相へ転移していることの証明であると考えられる。ラテラル成長が停止したという事実は、準安定な hexagonal 相が ECSC の成長において、決定的に重要であることを示唆している。

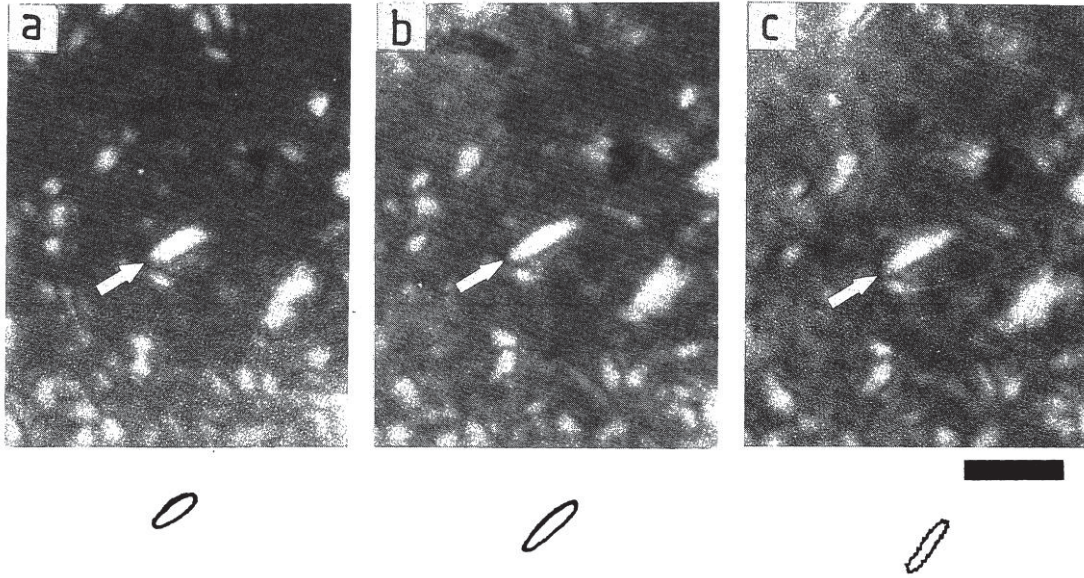


図 5.22 伸びきり鎖単結晶の偏光顕微鏡像
P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.89$ 、
0.1MPa(常圧)、 $\Delta T=24K$ 、スケールバー : $10\mu m$
(a)45min、(b)55min、(c)1h 10min

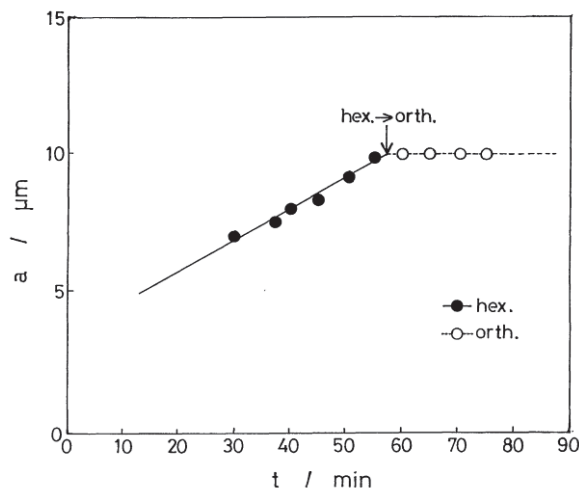


図 5.23 伸びきり鎖単結晶の成長
P(VDF/TrFE) VDF モル分率 $X=0.89$ 、
0.1MPa(常圧)、 $\Delta T=24K$

5.5.4 準安定 hexagonal 相と ECSC の生成

本研究から、広範囲に準安定な hexagonal 相が出現していることがわかった。この事実は、低分子系でよく知られている「過冷却液相から、一旦準安定な高エントロピー結晶相へと転移していく」Ostwald の段階則[10]の典型的な例である。準安定な hexagonal 相が出現し、分子鎖の滑り拡散のため厚化成長が容易になり、ECSC が生成すると考えられる。しかし、準安定な hexagonal 相が orthorhombic 相へ転移したときや、overgrowth が開始したときは、厚化成長が困難になると考えられる。このような考え方によって、「安定的な hexagonal 相、及び準安定な hexagonal 相では、厚いラメラが得られるが、準安定な hexagonal 相の場合、orthorhombic 相へ相転移したときに厚化成長が困難になり、厚いラメラは得られなくなる」という事実や、「slowcooling や anneal の場合にも、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の厚いラメラが得られる」という事実が、統一的に説明できた。

5.5.5 結論

常圧下において、 $X_{\text{tri}}=0.82$ 以上の VDF モル分率 (0.88, 0.89) の P(VDF/TrFE) の結晶化について、研究を行った。VDF モル分率 (X) と温度 (T) の相図では、流動性の無い orthorhombic 相の範囲ではあるが、葉巻型結晶が出現することが、顕微鏡による直接観察によって分かった。さらに、この葉巻型結晶のラテラル成長が停止することが分かり、PE における前例と酷似することから、準安定な hexagonal 相の出現と消滅を示唆するものと考えた。従って、この結果は彦坂の滑り拡散理論の予測と合致するのと同時に、ECSC の生成において、結晶成長の形式が準安定な mobile (流動性のある) 相を経由するものであることを明らかにした。

参考文献

- [1] M.Hikosaka, Polymer 28 (1987) 1257.
- [2] M.Hikosaka, Polymer 31 (1990) 458.
- [3] H.Ohigashi, S.Akama and K.Koga, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 2144.
- [4] H.Ohigashi and T.Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1612.
- [5] M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi and T.Koizumi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2029.
- [6] K.Koga, N.Nakano, T.Hattori and H.Ohigashi, J. Appl. Phys. 67 (1990) 965.
- [7] M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi and T.Koizumi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2780.
- [8] K.Koga and H.Ohigashi, J. Appl. Phys. 59 (1986) 2142.
- [9] M.Hikosaka, S.Rastigi, A.Keller and H.Kawabata, J. Macromol. Sci. Phys. B31(1) (1992) 87.
- [10] W.Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig, 1896-1902.

第6章 総括

結晶形成が非平衡条件下で起こる、あるいは準安定相を経由して熱力学的に安定な結晶を形成する過程に焦点をあて、準安定相のスペクトルや直接形態観察などによってその構造を明らかにすることを目的とし、それら結晶成長の支配因子を明らかにした。

- ・電気発核による酢酸ナトリウム濃厚水溶液からの結晶形成における電極の種類や表面状態の最適化。

酢酸ナトリウム水溶液（45～54wt%）過冷却液体において、Ag アノード表面に酢酸ナトリウム三水和物を埋め込んだ Ag アノードを開発した。これを用いて、蓄熱デバイスの電気核発核を調べた結果、瞬間発核を 1.4V 以上の直流電圧印加でおこすこと、サイクルを 30000 回まで繰り返しても発核待ち時間が極めて短い性能を保持することがわかった。したがって、1 個の乾電池で駆動できる潜熱蓄熱材として使用できる。印加電圧が 1.8V 以上の場合、発核待ち時間は、サイクル数とともに増加した。印加電圧が 1.8V 以下の場合、Ag アノードの寿命は長くなった。印加電圧が 2.0V のとき、アノードの抵抗は、サイクル数とともに増加し、アノード表面の劣化と酸化銀の形成が生じた。印加電圧が 1.8V 以下の電気発核の繰り返し寿命は、印加電圧が 1.8V 以上の場合より、約 2 倍長いことがわかった。電気発核の繰り返し寿命と過冷却液体保持の性能は、Ag アノードの表面粗さ Ra に依存することがわかり、Ra 値は、 $0.6 \leq Ra \leq 1.0 \mu\text{m}$ の範囲が最適であることがわかった。以上のように電気発核による酢酸ナトリウム濃厚水溶液からの結晶形成における電極の種類や表面状態の最適化を行った。

- ・酢酸ナトリウム濃厚水溶液内に生成する有機塩及び無機塩クラスターサイズと構造の決定。

酢酸ナトリウム三水和物（SAT）過冷却液体のクラスター（凝集粒子）は、溶液中でのクラスターが等方性であることを前提とした場合、X 線回折測定により、酢酸ナトリウム（sodium acetate:SA）であることがわかった。SA の結晶成長のモデル計算から、クラスターの水和化に必要とされる水の量は、クラスターの形成、成長とともに減少することがわかった。SAT 過冷却液体の重要な安定要因は、各々の溶質の水和数であることがわかった。以上の結果から、SAT 水溶液の相図を修正した。

- ・酢酸ナトリウムクラスターを含む水溶液の電気発核による三水和物結晶生成機構の解明。

酢酸ナトリウム三水和物（SAT）水溶液の電気発核のメカニズムを調べた結果、動的光散乱法による SAT 過冷却液体の直接観察を行い、 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のサイズの大きいクラスターの存在を確認した。飽和食塩水媒体に SAT（または SA）クラスターを浮遊させる新しいサンプリング手法を、動的光散乱法に導入した。電気発核におけるアノードは、材料に強

く依存することがわかった。従って電場は、電気発核の駆動力とは関係ないことが示された。アノードからの Ag^+ イオンの溶出によるクラスターの脱水化は、電気発核の要因になることを示した。 CaCl_2 とモレキュラシーブのような脱水剤を用いたところ、発核（核生成、結晶化）が生じ、このメカニズムを支持していることが確認できた。

・二元系含フッ素高分子の結晶化の解明。

伸びきり鎖単結晶の特徴である葉巻状の結晶の存在を偏光顕微鏡により直接観察し、透過型電子顕微鏡観察により厚化成長していることも確認した。よって、フッ化ビニリデン含有率が 0.75, 0.78 の共重合体では、分子が滑り易い準安定相である六方晶相への結晶化で厚膜化することがわかった。またその含有率が 0.88, 0.89 の共重合体の場合は、融点直下の分子が滑りにくい斜方晶相への結晶化で側面成長（ラテラル成長）することを見出し、伸びきり鎖単結晶が観測されたので、斜方晶相でも、準安定な六方晶相が出現していたと考えられる。このように共重合のモル比を変えることで、結晶化の方向と物性制御ができることを見出した。

上記の内容をもって、結晶形成が非平衡条件下で起こる、あるいは準安定相を経由して熱力学的に安定な結晶を形成する過程に焦点をあて、準安定相のスペクトルや直接形態観察などによってその構造を明らかにすることを目標とし、それら結晶成長の支配因子を明らかにした。

論文前半では、潜熱蓄熱材として古くから知られる酢酸ナトリウム濃厚水溶液からの水和物結晶形成の研究、つまり単分子系の溶液結晶化について示し、酢酸ナトリウム三水和物 (sodium acetate trihydrate; SAT) の酢酸ナトリウム (sodium acetate; SA) クラスター水和数が準安定状態で、その状態は水の量に影響し、構成要素は水の量はモル濃度として示した。

後半では、表面特性、圧電特性、光学特性、放射線感応性、選択透過性、生体適合性等の多機能が期待されるフッ素化高分子の結晶化過程についての研究成果、つまり高分子固体内の融液結晶化について示した。この融液結晶化においては、高分子共重合体を使ったのがポイントで、共重合体の構成モノマーのモル比により出現相が決まり、その出現した準安定相の流動性（滑り拡散理論）が、高分子の結晶形態、結晶の厚みに影響を与えることを示した。

上記の結晶化は、ともに構成要素が決定するので、それらの結晶化の制御が可能であることを明らかにした。

論文リスト

- 1) **Effect of embedding sodium acetate trihydrate on the Ag anode in an electrical nucleation cell of a supercooled latent heat storage material.**, Katsuyuki Sakurai, Norihiro Yoshinaga, Ryosuke Yagi, Norihiro Tomimatsu, Kenji Sano, *Solar Energy* 173 (2018) 1306-1314
- 2) **Mechanism of electrical nucleation in a latent heat storage device with supercooled aqueous solution of sodium acetate trihydrate.**, Katsuyuki Sakurai, Kenji Sano, *Journal of Crystal Growth* 516 (2019) 21-33
- 3) **Structure and stability factor of aggregated particles in supercooled solution of sodium acetate trihydrate.**, Katsuyuki Sakurai, Kenji Sano, *Journal of Crystal Growth* 525 (2019) 125203
- 4) **Role of transient metastable hexagonal phase in the formation of extended chain single crystals of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers.**, Masamichi Hikosaka, Katsuyuki Sakurai, Hiroji Ohigashi, Andrew Keller, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) 214-219
- 5) **Lateral growth of extended-chain single crystals of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers.**, Masamichi Hikosaka, Katsuyuki Sakurai, Hiroji Ohigashi, Tomoyoshi Koizumi, *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993) 2780-2785
- 6) **Morphology of extended chain single crystals of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers.**, Masamichi Hikosaka, Katsuyuki Sakurai, Hiroji Ohigashi, Tomoyoshi Koizumi, *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993) 2029-2036

Technical books

Nucleation (BASIC THEORY WITH APPLICATIONS)

Dimo Kashchiev

P387, 26.4 Two-stage crystallization

Reference

Role of transient metastable hexagonal phase in the formation of extended chain single crystals of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers

Masamichi Hikosaka, Katsuyuki Sakurai, Hiroji Ohigashi, Andrew Keller

Japanese Journal of Applied Physics 33 (1994) 214-219

謝辞

本学位論文の指導教官である東京工業大学 化学生命科学研究所の小坂田耕太郎教授には、学位論文作成、プレゼンテーション方法など、適切なお指導、ご助言、ご助力をいただきました。心より感謝申し上げます。

また、学位審査を心よく引き受けていただきました東京工業大学 先端原子力研究所の加藤之貴教授、物質理工学院の荒井創教授、久保内昌敏教授、青木才子准教授、化学生命科学研究所の野村淳子准教授には、貴重なご助言をいただき、心より感謝申し上げます。

株式会社 東芝 研究開発センターで、潜熱蓄熱材に関する研究過程においてご助言をいただいた富松師浩氏、八木亮介氏、吉永典裕氏には、大変お世話になりました。

二元系含フッ素高分子の結晶化の解明に関する研究で、適切なお指導、ご助言、ご助力いただきました彦坂正道 広島大学名誉教授、大東弘二 元山形大学教授、Andrew Keller ブリストル大学名誉教授、小泉智義 クレハロンオランダ取締役には、心より感謝申し上げます。

株式会社 東芝 研究開発センターの佐野健二博士には、本研究に関する論文作成、プレゼンテーション方法、アイデアの創出、研究の基本的な手法など、多方面にわたるご指導、ご助言、及び学位取得の機会を与えていただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、学位取得の環境を整えていただきました株式会社東芝、及び関係者の皆様に感謝申し上げます。