HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セミクラスレートハイドレートのメモリ効果と溶液に残る残余構造
Author(s)	菅原, 武; 町田, 博宣; 南川, 和大 他
Citation	低温科学, 84, 197-203
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.197
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99031
Type	departmental bulletin paper
File Information	20_p197-203_LT84.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 84 （2026） 197–203
doi: 10.14943/lowtemsci. 84. 197

セミクラスレートハイドレートのメモリ効果と溶液に残る残余構造

菅原　武[1)]，町田　博宣[2)]，南川　和大[1)]，嶋田　仁[1)]，平井　隆之[1)]

2025年8月26日受付，2025年10月9日受理

我々は，プロセス冷却における冷熱源や物流での保冷用途を想定し，冷熱を供給する潜熱蓄熱材として，セミクラスレートハイドレート（SCH）に注目してきた．実用上の大きな課題の一つがSCH再生成過程における大きな過冷却であり，過冷却を抑制する方法の一つとしてメモリ効果を研究してきた．その結果，メモリ効果の主たる発現要因は溶液内に残るSCH結晶由来の残余溶液構造（クラスターと呼ぶ）であり，溶液内において，クラスターの寿命を延ばし，クラスターの数密度を早期に高めることが過冷却の抑制につながることを示した．

Memory effect in semiclathrate hydrate reformation derived from residual solution structures

Takeshi Sugahara[1], Hironobu Machida[2], Kazuhiro Minamikawa[1], Jin Shimada[1], Takayuki Hirai[1]

We have focused on semiclathrate hydrates (SCHs) as latent heat storage materials, considering their potential use as cold energy sources for process cooling and as refrigerants in logistics. One of the major practical issues is a large degree of supercooling during the SCH reformation. We have investigated the “memory effect” as a way to suppress supercooling. Our research reveals that the conclusive factor responsible for the memory effect is the presence of residual solution structure, called cluster, which originates from SCH crystals and remains in the aqueous solution. We have shown that extending the lifetime of clusters and/or precociously increasing their number density in the aqueous solution effectively help to suppress supercooling.

キーワード：セミクラスレートハイドレート, 潜熱蓄熱材, 溶液構造, メモリ効果, 過冷却,
Semiclathrate hydrate, latent heat storage material, solution structure, memory effect, supercooling

1．はじめに

物質の相変化にともない可逆的に熱エネルギーを吸収・放出する潜熱蓄熱材は，時間と空間をこえて，利用したいその時，その場所で，蓄えた温熱，冷熱を利用することが可能であり，効率的なエネルギー利用の観点から注目を集めている．これまで，空調システムなどへの冷熱利用に利用されてきた潜熱蓄熱材は，0℃で融解し，334 kJ/kgの熱を吸収する氷である．氷蓄熱による空調では，この冷熱を利用して冷媒，室内空気の順に冷やしているが，20℃程度に空気を冷やすために0℃の冷熱を供給する氷は，やや過剰な冷熱供給源といえる．しかも，0℃で融解する氷は0℃で凝固するわけではなく，最大で-20℃程度まで冷却する過冷却が必要であり，過冷却水の熱容量と過冷却度の積に

連絡先
菅原　武
大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域
〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3
Tel&Fax: 06-6850-6293
Email: sugahara.takeshi.es@osaka-u.ac.jp

1）大阪大学 大学院基礎工学研究科
Graduate School of Engineering Science, The University of Osaka, Toyonaka, Osaka, Japan
2）パナソニック株式会社
Panasonic Corporation, Moriguchi, Osaka, Japan

相当するエネルギーが必要である．室内空調を想定し熱交換におけるロスを考慮した場合，10 ～ 15℃前後で溶ける氷のような物質があれば，潜熱蓄熱による室内空調のエネルギー効率をあげることができる．この「10 ～ 15℃前後で溶ける氷のような物質」として，セミクラスレートハイドレート（semiclathrate hydrate, SCH）が注目された．

クラスレートハイドレートは，水分子が構築した籠の内部空隙にゲスト分子を包接した包接水和物である（Sloan and Koh, 2008）．多種多様な物質が，それぞれに必要な温度・圧力・組成条件を満たせば，ゲストとして籠の内部に包接される．ゲストとして，常温常圧で気体である物質だけでなく，液体であるテトラヒドロフランやアセトンのような水溶性有機物から，シクロペンタンやベンゼンなどの水と液液分離する有機物も含まれる．ゲスト物質の中で，第四級オニウム塩（第四級アンモニウム塩や第四級ホスホニウム塩），アミンなどは，ゲストとして籠に包接されながら，ホストである水分子とともに籠構造の構築にも参加する．このようなクラスレートハイドレートをセミクラスレートハイドレート（SCH），もしくは，第四級オニウム塩は水溶液中で電離してイオンとなるため，Ionic clathrate hydrate（ICH）とも呼ばれる．第四級オニウム塩をゲスト物質として水溶液を調製し冷却すると，大気圧下で安定なSCHが生成する．ほとんどのSCHは一致溶融型（SCH結晶を構成する組成（量論組成）と融液の組成が等しく，量論組成の水溶液ではSCHの分解によって水溶液の組成が変化しない）の相平衡関係を示す．第四級オニウム塩SCHの平衡温度（分解温度）は，オニウム塩のアニオンとカチオンの組み合わせによって変化し，0 ～ 35℃の範囲で分解温度をデザインすることが可能である（Dyadin and Udachin, 1987; Matsuura et al., 2024）．やや例外的な組み合わせでは，68℃の分解温度をもつSCHも存在する（Mooth and Seidel, 1990）．0 ～ 35℃の範囲に分解温度をもつSCHの分解エンタルピー（分解潜熱）は200 kJ/kg前後（Matsuura et al., 2024）であり，氷の融解エンタルピーの6割ほどの大きさである．

我々は，食品工場などのプロセス冷却の冷熱源や物流での保冷用途を想定して，SCHの分解エンタルピーに注目し，実用上の問題点であるSCH再生成過程の過冷却を抑制する技術の開発に取り組んだ．競合する蓄熱材料であるパラフィンなどとの比較から，SCHが優位性を維持するためには，無撹拌条件の実機スケールで，通常10 ～ 20 K程度の過冷却度を2 K程度にまで抑制することが好ましく（町田・菅原, 2024），少なくとも5 K程度まで過冷却を抑制する必要がある．我々は，いくつかの方法で過冷却を抑制する研究を行ってきたが，ここではメモリ効果と呼ぶ温度履歴現象について，我々が考えるメカニズムを紹介し，各種アニオンを用いてメモリ効果を保持する能力を比較した結果をまとめて報告する．

2. メモリ効果のメカニズム

2.1 メモリ効果とは

クラスレートハイドレートの分解によって得られた水溶液を用いてハイドレートを再生成させると，小さい過冷却度もしくは短い誘導時間で結晶化する．これをメモリ効果と呼ぶ．古くから，水溶液にハイドレート由来の残余構造（Lederhos et al., 1996; Oshima et al., 2010）が存在することが要因であると考えられており，近年，ウルトラファインバブルが要因の一つである（Uchida et al., 2016）とも報告されている．ここでは，2つの説について，我々の実験結果を既報（溶液の残余構造）と新たな実験結果（ウルトラファインバブル）でそれぞれ紹介するが，その結果は，少なくともSCH系におけるメモリ効果の主たる要因が，ウルトラファインバブルではなく，残余構造由来であることを示している．

2.2 溶液構造と結晶化機構

古典的な「溶液からの結晶化モデル」では，溶液は溶質と溶媒が混合した均質なもので，溶液内で運動する溶質原子や分子が偶然あるサイズにまとまると結晶核となり，結晶核を中心に溶質が原子・分子単位で結晶に組み込まれ，結晶成長すると考えられている．したがって，結晶は溶質原子・分子が均質に充填された構造であると考える．

一方，原子や分子が会合した20 nmほどの分子集団（クラスターと呼ぶ）が溶液内で存在し，原子・分子単位ではなくクラスターを構成単位とする非古典的な結晶化モデル（上田・広川・原納らの溶液構造モデル（Ueda et al., 1995）など）が報告されている（Jehannin et al., 2019）．まれに，クラスターは初期結晶核では？という質問を受けることがあるが，未飽和溶液においてもクラスターが観察され，過飽和状態における結晶化直前まで，20 nmのクラスターの数密度が増加し，系によっては，60-100 nmのクラスターの凝集体を形成する（Ueda et al., 1995）ことからも否定される．単結晶X線回折測定で単結晶であると判断された結晶を高解像度の電子顕微鏡で観察すると，単結晶は粒子の集合体であり，その粒子サイズは，溶液中に見られるクラスターまたはクラスター凝集体と同じサイズであることから，溶液中に存在していたクラスター（またはその凝集体）が，ほぼそのまま結晶を構成する要素に

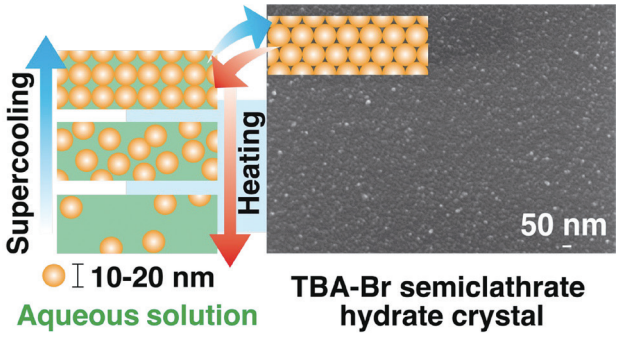

図1：TBA-Br SCHで見られた非古典的な「溶液からの結晶化過程と溶液への分解過程」の概略図．10-20 nmのクラスターが溶液中でも結晶中でも観察される．

Figure 1: Schematic illustration of the nonclassical crystallization and dissociation processes observed in the TBA-Br SCH system. The 10-20 nm clusters were observed in both the aqueous solution and the SCH crystal. Reproduced from Ref. (Machida et al., *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3328−3334) with permission from the Royal Society of Chemistry.

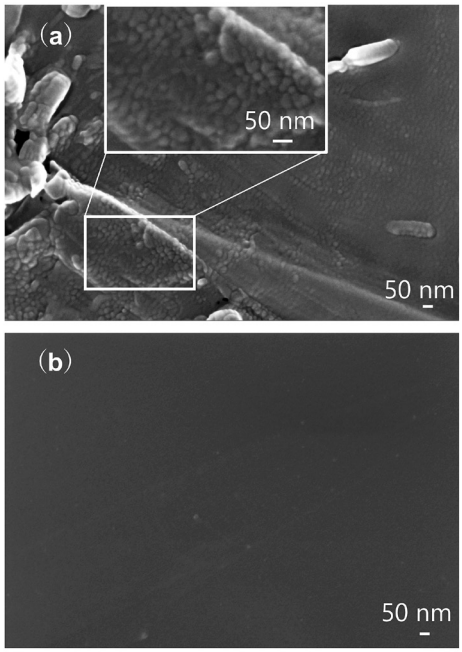

図2：メモリ効果をもつ水溶液（a）ともたない水溶液（b）から調製した凍結レプリカ膜の電子顕微鏡画像（ともに水溶液の温度は280-281 Kでほぼ同じ）．メモリ効果をもつ水溶液ではクラスターで埋めつくされているが，ほぼ同一温度であるにもかかわらず，メモリ効果をもたない水溶液ではクラスターは疎らにしか存在しない．

Figure 2: Scanning electron microscopy (SEM) images of replica films prepared from the TBA-Br aqueous solution at 280-281 K with (panel a) and without (b) the memory effect. The microstructure (clusters were densely arranged) of the supercooled aqueous solution with the memory effect (a), in spite of a similar temperature, is completely different from that without memory effect (b). Reproduced from Ref. (Machida et al., *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3328−3334) with permission from the Royal Society of Chemistry.

なっていると考えざるを得ない（図1）（Ohgaki et al., 1992; Ueda et al., 1995; Machida et al., 2018）．

我々も，いくつかのSCH系において，溶液内におけるクラスターの観察，クラスターを構成単位とした結晶化機構を観察してきた（Machida et al., 2018, 2020, 2021, 2025）．そして，SCH分解後の溶液に残る残余構造がメモリ効果と関係していることを，凍結割断レプリカ法と電子顕微鏡による溶液の微細構造観察（図2）（Machida et al., 2018）と小角X線散乱実験（Machida et al., 2020），微小熱示差走査熱分析（Machida et al., 2020）などから明らかにしてきた．図2では，メモリ効果をもつ水溶液はクラスターで埋めつくされているが，ほぼ同一温度であるにもかかわらず，メモリ効果をもたない水溶液では，クラスターは疎らにしか存在しないことから，残余構造とメモリ効果の関係は明らかである．さらに，最近，液体セル透過電子顕微鏡を用いて，SCHの単結晶からクラスターを経て分解する過程を，ナノスケールの空間分解能で“その場観察”することにも成功した（Machida et al., 2025）．これらについては，原著もしくは最近の複数の解説（菅原・町田, 2021; 菅原, 2025; 木村ら, 2025）を参照されたい．

2.3　ウルトラファインバブルの影響について

SCHは，ゲスト分子が常温常圧で気体である物質ではなくオニウム塩であるため，本来，SCHの生成・分解にウルトラファインバブルは無関係である．しかし，溶存空気がSCH生成・分解過程を経ることでバブルとなり，影響する可能性を検討する必要がある．SCHは水の蒸気圧レベルの減圧環境下であっても生成するため，比較的容易に，SCH再生成におけるメモリ効果に及ぼすバブル（ウルトラファインバブルを含む）の影響を調べることができる．本研究では，図3（a）に示すような減圧環境を保持できる容器を用いて，凍結脱気法を繰り返すことによって溶存空気を完全に排除した．このように水溶液の蒸気圧のみ存在する環境での測定と，溶存空気を含む水溶液の大気圧下における測定とを並行して同時にメモリ効果に関する測定を行い，結果を比較した．

実験には，ジカルボン酸アニオンである酒石酸イオンを含む酒石酸テトラブチルアンモニウム（$(TBA)_2$-Tar）SCH（平衡温度T_{eq}=279.54 K）を用いた．$(TBA)_2$-Tar SCHの結晶化は，メモリ効果のない状態では268.0±1.5 K（過冷却度11.5±1.5 K）であるが，メモリ効果により274.2±1.5 K（過冷却度5.3±1.5 K）で結晶化すると報告されている（Minamikawa et al., 2024）．実験結果を図3（b）に示す．溶存空気の有無に

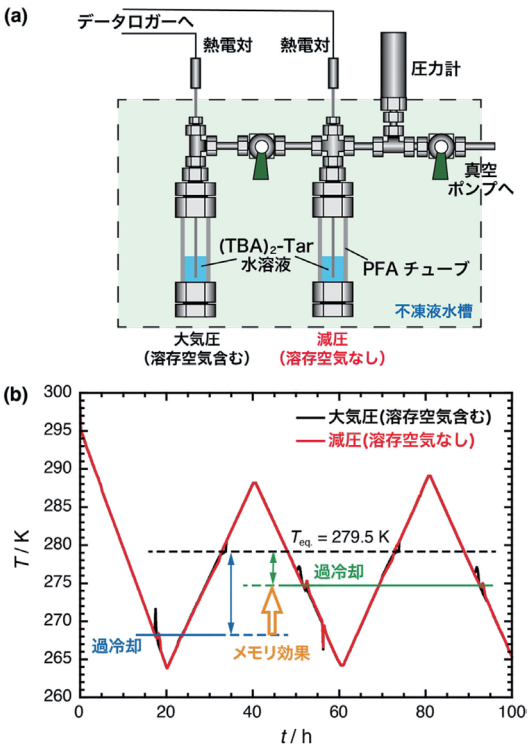

図3：$(TBA)_2$-Tar SCH系におけるメモリ効果に及ぼす溶存空気の影響　(a) 実験装置の概略図，(b) 実験結果．溶存空気の有無によらずメモリ効果は発現する．

Figure 3: Effect of air dissolved in the sample solution on the memory effect in the $(TBA)_2$-Tar SCH formation (a) schematic illustration of experimental setup (b) experimental results. The memory effect appears independent of the existence of air.

よらず，SCHを経験していない初回冷却過程では268 K付近で結晶化，昇温してSCHを完全分解後288 Kや289 Kまで昇温し再冷却した場合，275±1 Kで結晶化した．この結果は，SCHの再生成過程におけるメモリ効果に溶存空気の有無は影響せず，ウルトラファインバブルは，少なくともSCH系において，メモリ効果を引き起こす主要因ではないことを示している．よって，以降の実験については，溶存空気の影響を考慮せず，大気圧下で実施した．

3. メモリ効果に及ぼすゲストアニオン種の影響

3.1 実験方法

測定するSCH系として，カチオンはTBA^+で固定し，アニオン種を変えた複数種の試料を用いた．各SCH系の量論組成で調製した試料水溶液を約1 cm^3ずつ15本のスクリュー管に小分けにし，恒温槽に設置した．スクリュー管のフタを通して，溶液に直接，熱電対を挿入した．なお，スクリュー管のフタの熱電対貫通部は完全に封じ，熱電対先端位置はサンプル管の底に接触しないぎりぎりの高

表1：TBA-anion SCH系における平衡温度（T_{eq}）とメモリ効果の最大保持温度（T_{border}, 保持時間30分）

Table 1: Equilibrium temperature (T_{eq}) of TBA-anion SCHs and border temperature (T_{border}) where the memory effect can be retained for 30 min.

anion	T_{eq} / K	T_{border} / K	(T_{border}–T_{eq}) / K
tartarate (Tar)	279.5[a,c]	290.7±0.5[h]	11.2±0.5
malate (Mala)	284.2[a]	291.7±0.5[h]	7.5±0.5
succinate (Suc)	286.1[a,b]	292.7±0.5[h]	6.6±0.5
glutarate (Glu)	293.4[d]	< 294.2[g]	< 0.8
malonate (Mal)	287.6[d]	292.7±0.5	5.1±0.5
formate (For)	285.0[d]	287.7±0.5	2.7±0.5
acetate (Ace)	288.0[e]	289.7±0.5	1.7±0.5
propionate (Pro)	291.3[d]	< 292.2	< 0.9
lactate (Lac)	284.8[f]	288.7±0.5	3.9±0.5
citrate (Cit)	286.0[g]	291.7±0.5[g]	5.7±0.5

[a] Nakayama and Watanabe, 1978; [b] Dyadin and Udachin, 1987; [c] Minamikawa et al., 2023; [d] Dyadin et al., 1984; [e] Nakayama and Torigata, 1984; [f] Muromachi et al., 2014; [g] Minamikawa et al., 2025; [h] Minamikawa et al., 2024

さとした．結晶化温度は，SCH生成熱により溶液内の温度が急上昇した際のオンセット温度とした．各SCH系について，15本のサンプルを室温から263 Kまで冷却し結晶化させた後，0.2 K/minの速度でSCH平衡温度（T_{eq}）をこえて昇温保持温度（T_{target}）まで昇温し，T_{target}で30分間温度を保持した．その後，0.1 K/minの速度で再冷却し再び結晶化させた．T_{target}を1.0 Kずつ上昇させながら昇温・冷却を繰返し，各T_{target}で保持したことによるメモリ効果への影響を調べた（Minamikawa et al., 2024）．メモリ効果保持能力の指標として，保持時間を30分としたときのメモリ効果を保持できる最大温度（T_{border}）と平衡温度（T_{eq}）の差（$T_{border} - T_{eq}$）を用いた．

3.2 アニオン種とメモリ効果保持温度の関係

TBA-Br SCH（平衡温度285.7 K）では，平衡温度より0.5 K高い温度で30分保持した後にメモリ効果が発現したが，平衡温度より1.5 K高くすると20秒程度しかメモリ効果を保持できなかった（Machida et al., 2018）．一方，平衡温度より10 K高温で30分間温度を保持しても，メモリ効果を保持する系があることを報告してきた（Minamikawa et al., 2024）．このように同程度の平衡温度を有するSCH系で比較しても，アニオン種によってメモリ効果を保持できる最大温度は大きく異なる．例として，15個のスクリュー管で測定した，保持時間を30分としたときの昇温保持温度（T_{target}）とメモリ効果の関係，ならびにメモリ効果を保持できる最大温度（T_{border}）を図4に示す．また，その他のSCH

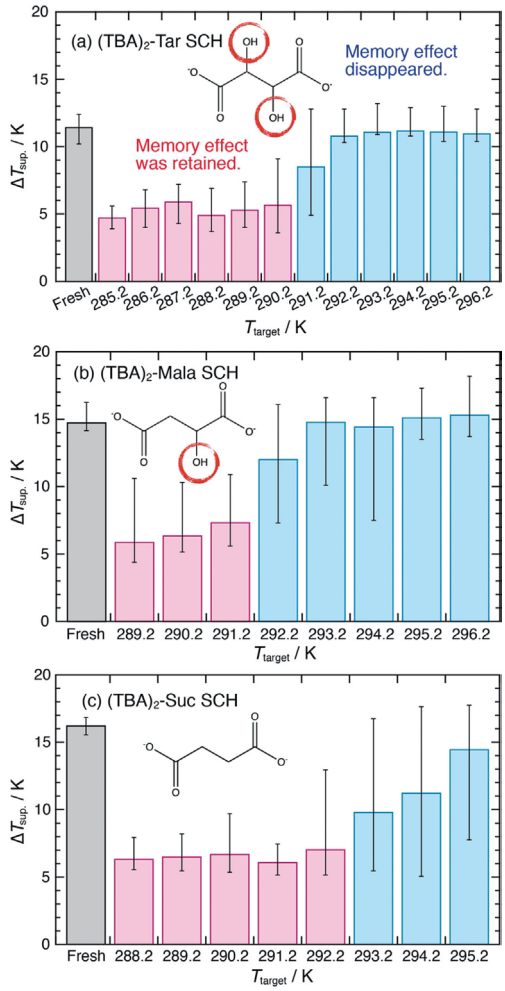

図4：各SCH生成過程における過冷却度（ΔT_{sup}）に対する昇温保持温度（T_{target}）の影響（a）$(TBA)_2$-Tar SCH，（b）$(TBA)_2$-Mala SCH，（c）$(TBA)_2$-Suc SCH
各昇温保持温度で30分間温度を保持している．
Figure 4: Effect of target temperatures (T_{target}) on the degree of supercooling (ΔT_{sup}) in the SCH formation of (a) $(TBA)_2$-Tar, (b) $(TBA)_2$-Mala, and (c) $(TBA)_2$-Suc. The temperature was held for 30 min at each T_{target}.
The Figure 4 of reference (Minamikawa et al., 2024) was slightly modified. Reprinted with permission from (Minamikawa et al., *Ind. Eng. Chem. Res*. **2024**, *63*, 18435−18440). Copyright (2024) American Chemical Society.

系について，同様の測定方法で得られた結果を表1にまとめる．傾向として，平衡温度（T_{eq}）が高いSCH系では，メモリ効果が発現しないか，その保持能力が低かった．また，カルボン酸アニオン系において，メモリ効果の発現が確認できたSCHはいずれもtetragonal構造であり，一方でプロピオン酸（Pro）・グルタル酸（Glu）などcubic構造を持つSCH系はtetragonal構造のSCH系に比べてメモリ効果が存在しないか極めて弱い．これはcubic構造を持つSCH系が平衡温度が比較的高くなる傾向にあることと関係しているかもしれない．

モノカルボン酸アニオン（For, Ace, Pro）とジカルボン酸アニオン（Mal, Suc, Glu）について，メモリ効果が発現する温度域に同程度の平衡温度を持つSCHを比較したところ，ジカルボン酸アニオンを含むSCHはメモリ効果の保持能力が高く，カルボン酸アニオン種に水酸基を含む場合（Lac, Mala, Tar, Cit）は，さらにメモリ効果保持能力が向上した．図4ならびに表1に示したように，$(TBA)_2$-Sucに1つずつ水酸基を増やすにつれて，$(TBA)_2$-Mala，$(TBA)_2$-Tarとメモリ効果保持能力が向上したことがその一例である．これらの結果は，平衡温度が単にメモリ効果の保持能力の序列を決めるものではないことを示し，加えて，水素結合性部位をもつアニオン種と水分子の相互作用によりSCH分解後の残余構造の熱安定性が向上していることを示唆している．ハライド系であるTBA-Br SCHにおいて，メモリ効果が極めて弱いのは，SCH結晶内や水溶液におけるBrアニオン周りの水分子の運動性（いわゆる「負の水和」）が原因で残余構造が容易に崩壊するためと思われる（Shimada et al., 2023）．

3.3　メモリ効果の持続時間

これまで，各SCHの平衡温度を越え，SCHが完全に分解した後に昇温保持温度（T_{target}）で30分間温度を保持し，再度冷却をすることでメモリ効果の有無を調べてきた．先述の通り，我々の実験結果（Machida et al., 2018, 2020）から，メモリ効果はSCH分解後も溶液内に残る残余構造に起因する温度履歴現象の一種である．SCH分解後の保持時間を長くすると残余構造が解消する方向にすすむことは想像に難くなく，SCH分解後の溶液が，どれくらいの間，メモリ効果を保持できるのか興味深い．ここでは，強いメモリ効果を示した$(TBA)_2$-Tar SCH系において，保持時間を変化させた実験を行った（Minamikawa et al., 2024）．なお，この持続時間に関する実験のみ，微小熱示差走査熱量計（Setaram MicroDSC VII）にて測定を行った．

結果を図5に示す．メモリ効果が発現すると274 K付近に結晶化に伴う発熱ピーク（結晶化温度$T_{cry.}$）が観察される．昇温保持温度（T_{target}）が288.2 Kならびに289.2 Kにおいて，それぞれの温度で8時間，5時間保持した後でも安定してメモリ効果を発現した．一方，290.2 Kで，30分間保持した場合はメモリ効果を発現したが，1時間保持した場合にはメモリ効果は消失し，結晶化温度（$T_{cry.}$）は268 K付近となった．図4ならびに表1で示したように，$(TBA)_2$-Tar SCH系では，保持時間30分の場合におけるメモリ効果を保持できる最大温度（T_{border}）は290.7±0.5 Kである．この結果は，昇温保持温度（T_{target}）がT_{border}に近づくにつれて，メモリ効果の寿命は短くなることを示唆している．

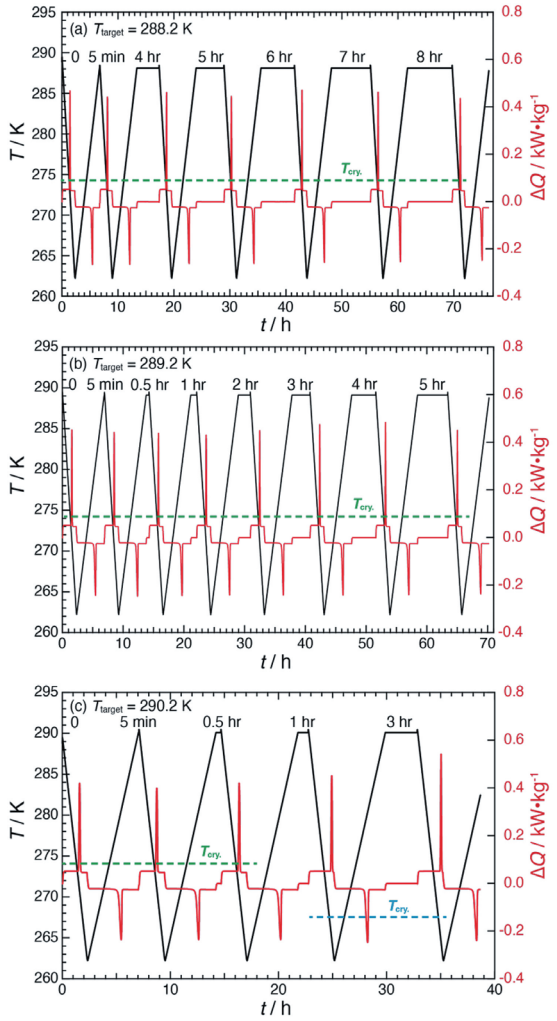

図5：(TBA)$_2$-Tar SCH系において288.2 K, 289.2 K, 290.2 Kの各昇温保持温度（T_{target}）で保持した場合のメモリ効果に関するDSC測定結果（$T_{cry.}$は結晶化温度）

Figure 5: DSC results of the memory effect in the (TBA)$_2$-Tar SCH reformation at target temperatures (T_{target}) of 288.2, 289.2, and 290.2 K. $T_{cry.}$ stands for the formation temperature of (TBA)$_2$-Tar SCH. Reprinted with permission from (Minamikawa et al., *Ind. Eng. Chem. Res*. **2024**, *63*, 18435−18440). Copyright (2024) American Chemical Society.

4. おわりに

本稿では，SCHを潜熱蓄熱材料として利用するために不可避な課題である過冷却を抑制する技術について，溶液に残る残余構造とメモリ効果の観点から解説した．これまでに明らかにしてきたSCHの結晶生成過程（Machida et al., 2018）を考えると，過冷却を抑制するためには，クラスター生成を促進するかクラスターの寿命を延ばし，溶液内でクラスターの数密度をいち早く増加させることが重要である．メモリ効果は，このクラスターの高寿命化に関係するものである．ここでは，いくつかの既報と新しい結果を加えて，SCH系におけるメモリ効果のメカニズムを概説し，各種アニオンを用いたSCH系におけるメモリ効果保持能力を比較した．

一方で，メモリ効果と異なる方法でクラスター生成を促進させた例として，第四級アンモニウム塩水溶液中で調製可能な銀超微粒子とフッ化テトラブチルアンモニウム（TBA-F）を使った報告（Machida et al., 2021）がある．銀イオンとの間で難溶性塩が生成せず，メモリ効果の保持能力が強くない，平衡温度が290 K以下のSCH系では，この銀超微粒子とTBA-F方法が有効であろう．

得られた成果を用いて，283 K前後の温度で冷却する食品製造プロセス等への適用を想定した模擬システムによる実証試験が実施された（町田・菅原, 2024）．使用したSCHは従来材料のペンタデカンより1.3倍の蓄熱密度を有し，過冷却を2 K程度に抑制した結果，SCHを再生成する蓄冷時の消費電力を大幅に低減することに成功した（町田・菅原, 2024）．潜熱蓄熱材料の利点である「時間と空間を超えた熱利用」を有効に利用しつつ，メモリ効果や銀微粒子を用いて過冷却を抑制可能なSCHを用いることで，未利用熱エネルギーの有効活用に貢献できればと考えている．

謝辞

本研究の一部は，産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受けた熱エネルギーマネジメント材料技術研究組合（TherMAT）プロジェクト（JPNP15007），ならびにJSPS科研費（JP18K05032, JP22K05050, JP21J20788, JP22KJ2069）の助成を受けた．また，大阪大学 大学院基礎工学研究科Gas-Hydrate Analyzing System（GHAS）の技術的サポートを受けた．ここに，感謝の意を表する．

参考文献

Dyadin, Y. A., Gaponenko, L. A., Aladko, L. S., and Bogatyryova, S. V. (1984) Clathrate Hydrate of Tetrabutylammonium Carboxylates and Dicarboxylates. *J. Incl. Phenom.*, **2**, 259−266.

Dyadin, Y. A. and Udachin, K. A. (1987) Clathrate Polyhydrates of Peralkylonium Salts and their Analogs. *J. Struct. Chem.*, **28**, 394−432.

Jehannin, M., Rao, A., and Cölfen, H. (2019) New Horizons of Nonclassical Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 10120–10136.

木村勇気，菅原 武，町田博宣 (2025) セミクラスレートハ

イドレートの非古典的分解過程. クリーンエネルギー, **34**, 54−58.

Lederhos, J. P., Long, J. P., Sum, A. K., Christiansen, R. L., and Sloan E. D. Jr. (1996) Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates. *Chem. Eng. Sci*., **51**, 1221−1229.

Machida, H., Sugahara, T., and Hirasawa, I. (2018) Memory Effect in Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semiclathrate Hydrate Reformation: the Existence of Solution Structures after Hydrate Decomposition, *CrystEngComm*, **20**, 3328−3334.

Machida, H., Sugahara, T., Masunaga, H., and Hirasawa, I. (2020) Calorimetric and Small-angle X-ray Scattering Studies on the Memory Effect in the Tetra-*n*-butylammonium Bromide Semiclathrate Hydrate System, *J. Cryst. Growth*, **533**, 125476.

Machida, H., Sugahara, T., and Hirasawa, I. (2021) The Moment of Initial Crystallization Captured on Functionalized Nanoparticles, *Commun. Mater*., **2**, 66.

町田博宣，菅原 武 (2024) 蓄冷材としてのクラスレートハイドレートの可能性. えねるみくす, **103**, 173−178.

Machida, H., Sugahara, T., Hata, H., Ueda, T., Yamazaki, T., and Kimura, Y. (2025) Transmission Electron Microscopy Imaging of Cluster Unit Dissolution from a Single Crystal of Tetra-*n*-butylammonium Fluoride Semiclathrate Hydrate for Latent-Heat Storage Material. *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**, 5919−5925.

Matsuura, R., Maruyama, M., and Ohmura R. (2024) Review of Ionic Semiclathrate Hydrates as Thermal Energy Storage Materials: Properties and Applications. *ACS Appl. Eng. Mater.,* **2**, 503−520.

Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2023) Thermodynamic Properties of Tetra-*n*-butylammonium and Tetra-*n*-butylphosphonium Hydroxycarboxylate Semiclathrate Hydrates. *J. Chem. Eng. Data,* **68**, 3492−3498.

Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2024) Effect of Anions on the Memory Effect in the Tetra-*n*-butylammonium Dicarboxylate Semiclathrate Hydrate Reformation. *Ind. Eng. Chem. Res*., **63**, 18435−18440.

Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2025) Tetra-*n*-butylammonium Tricarboxylate Semiclathrate Hydrates as Phase Change Materials: Phase Equilibrium Relations and Memory Effect in Reformation. *Energy Fuels,* **39**, 7104−7109.

Mooth, D. and Seidel, R. (1990) Polyhedral Clathrate Hydrates of a Strong Base: Phase Relations and Crystal Structures in the System Tetramethylammonium Hydroxide-Water. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **8**, 139−157.

Muromachi, S., Abe, T., Yamamoto, Y., and Takeya, S. (2014) Hydration structures of lactic acid: characterization of the ionic clathrate hydrate formed with a biological organic acid anion. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **16**, 21467−21472.

Nakayama, H. and Watanabe, K. (1978) Hydrates of Organic Compounds. III. The formation of Clathrate-like Hydrates of Tetrabutylammonium Dicarboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **51**, 2518−2522.

Nakayama, H. and Torigata S. (1984) Hydrates of Organic Compounds. Ⅴ Ⅲ. The Effect of Carboxylate Anions on the Formation of Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium Carboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **57**, 171−174.

Ohgaki, K., Hirokawa, N., and Ueda, M. (1992) Heterogeneity in Aqueous Solutions: Electron Microscopy of Citric Acid Solutions. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1819−1823.

Oshima, M., Shimada, W., Hashimoto, S., Tani A., and Ohgaki, K. (2010) Memory Effect on Semi-clathrate Hydrate Formation: A Case Study of Tetragonal Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Hydrate. *Chem. Eng. Sci*., **65**, 5442−5446.

Shimada, J., Tani, A., Yamada, T., Sugahara, T., Hirai, T., and Okuchi, T. (2023) Quasi-elastic neutron scattering studies on fast dynamics of water molecules in tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate. *Appl. Phys. Lett*., **123**, 044104.

Sloan, E. D. and Koh, C. A. (2007) *Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed*. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton.

菅原　武，町田博宣 (2021) セミクラスレートハイドレート分解後の残余溶液構造と結晶生成ヒステリシスの関係. *Jpn. J. Multiphase Flow*, **35**, 516−524.

菅原　武 (2025) セミクラスレートハイドレート再生成を容易にする残余溶液構造：メモリ効果. 生産と技術, **77**, 77−79.

Uchida, T., Yamazaki, K., and Gohara, K. (2016) Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 26620−26629.

Ueda, M., Hirokawa, N., Harano, Y., Moritoki, M., and Ohgaki, K. (1995) Change in Microstructure of an Aqueous Citric Acid Solution under Crystallization, *J. Cryst. Growth*, **156**, 261−266.