



Title	最近の Gas Hydrate 研究の動向
Author(s)	内田, 努
Description	連載解説「水素の話」7
Citation	高圧力の科学と技術, 18(2), 173-179 https://doi.org/10.4131/jshpreview.18.173
Issue Date	2008-05-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36105
Type	journal article
File Information	uchida-10.pdf



連載解説 「水素の話」⑦

最近の Gas Hydrate 研究の動向

Some Recent Topics on Gas Hydrate Studies

内田 努

Tsutomu UCHIDA

Gas hydrates are crystalline inclusion compounds in which guest molecules (e.g. methane and carbon dioxide) stabilize the cages formed by hydrogen bonded H_2O molecules at low temperature and suitable pressure. Since these materials are interested in various research fields, the understanding of their unique properties sometimes requires the collaborations beyond the research fields. This review shows some interesting phenomena of gas hydrates, which have been recently studied actively.

[gas hydrate, inhibitor, self-preservation, structure, engineering application]

1. はじめに

この連続解説の対象は「水素および水素系物質の高圧科学」である。ガスハイドレートは「水素系物質」にあたるため、「水素の話」のひとつとしてガスハイドレートの解説を依頼された。これまで日本高圧力学会誌には、多くのガスハイドレートに関する論文・総説が掲載されている。最近の学会誌を遡ると 2002 年には大阪大学の太垣教授によるガスハイドレート特集が組まれている[1]。この特集は 9 編の先輩方による解説からなり、ハイドレートの高圧相、高圧物性研究から海洋のメタンハイドレートとその開発研究まで、それまでの研究の Review から最先端の研究まで紹介されており、重要なマイルストーンとなっている。すなわち、この時代において「天然に存在する物質」から「人工的に作りだして利用するもの」へと研究が広がり、さらに水素結合系物質としての物性の解説は、「水の持つ不思議な性質を端的に現す物質」として捉えたところに大きな特徴があった。

その後 2005 年には、本解説に最も関係があると思われる水素ハイドレートについて、岐阜大学の清水・佐々木両先生によって解説がなされた[2]。この研究は当時より大変注目され、現在でも多くの研究が進められている。これらの最近の研究動向は、

本連続解説の第 1 回の奥地先生（名古屋大学，現：岡山大学）・鍵先生（東京大学）の解説に詳しいので、そちらを参照されたい[3]。

2006 年には本学会の奨励賞を受賞された大阪大学菅原先生による、ガスハイドレートの特性に関する解説が載っている[4]。この研究は筆者の研究分野に最も近いが、ガスハイドレートの特長について非常に良くまとまっている解説である。従って、本稿ではなるべく重なる内容についてはふれないようにするので、ぜひ上記の解説を参照していただきたい。

日本高圧力学会に限らず、ガスハイドレートに関する研究、話題は日増しに高まってきている[5] (Fig. 1 参照)。その結果、ガスハイドレートに関する

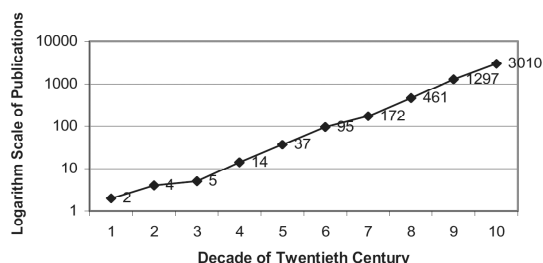


Fig. 1. Hydrate-related publications in the 20th century by decade[5].

る研究成果も多岐にわたり、各分野とも日進月歩の勢いで変化している。そこで本稿では、ガスハイドレートに関する国内外の研究の歴史を俯瞰し、ガスハイドレート研究の特殊性と面白さを紹介したい。そして最近の話題の中から、これまでにあまり触れていない話題を幾つか紹介する。若干「高压科学」や「水素」からは脱線することをお許しいただき、水素結合系物質であるガスハイドレートについて興味を持っていただければ幸いである。

2. ガスハイドレート研究開発の歴史

ガスハイドレート研究の歴史については、すでに各方面で成書がある[6, 7]のでここではごく大まかにトピックスを述べるに留めようと思う。

ガスハイドレートの発見は19世紀に遡る。しかし社会の関心を集めたのは、1930年代、天然ガスパイプラインの閉塞事故の原因がガスハイドレートによるものと判明した時に始まる[8]。極域での天然ガス開発において、十分脱湿をしないまま高压で天然ガスをパイプラインで送っていたが、途中でハイドレートが生成されパイプを閉塞してしまい、爆発を起こしたのである (Fig. 2 参照)。これを機会にガスハイドレートの相平衡と結晶構造が徹底的に調べられた。

1990年代前半には、沖縄沖の海底からCO₂に富んだ流体が噴出しており、それがハイドレートを形成しているのをしんかい2000が発見した[10]。これを機に、地球温暖化の元凶とされていたCO₂を海底に貯留しようという研究開発がブームとなった。その研究と入れ替わるように、1990年代後半には、

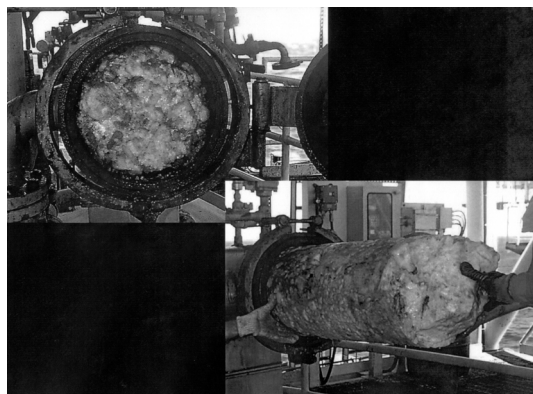


Fig. 2. Gas hydrates can become a hazard by blocking pipelines and interfering with oilfield operations[9].

日本近海の海底に眠るメタンハイドレートが「我が国固有の一次資源：燃える氷」として注目を浴び、メタンハイドレート研究が開始された。これら2つのガスハイドレートの研究は、世界に先駆けて日本が精力的に進め、ガスハイドレート研究のレベルアップを担ったことは特筆されるものである。

1990年代後半に始まったメタンハイドレートの開発研究は、その後天然にあるハイドレートを開発するだけでなく、積極的に生成し、天然ガスの輸送・貯蔵媒体として利用する研究へと発展していった。2005年の愛知万国博覧会では、人工的に作成されたメタンハイドレートの燃焼デモンストレーションが行われ、注目を集めた[11]。この研究の進捗については、菅原[4]の解説を参照していただきたい。2000年代には天然に存在するメタンハイドレートについて、日本の国家プロジェクトが世界を牽引する形で世界各国で調査・開発研究が開始された。近年ではアジア地域での調査が進み、韓国、中国、インドなどが次々と国家プロジェクトを開始している[12]。またハイドレート研究で先進的だったアメリカ・カナダ・ロシアなどの天然ガス産出国も、天然資源としてばかりでなく地球温暖化ガス源のひとつとしてのメタンハイドレートに注目し始めている。すなわち、地球上の炭素循環の構成要素のひとつとして、メタンハイドレートが検討され始めているのである。

またメタンハイドレートの研究も高压科学分野に進出し、メタンハイドレートの高压相が次々と発見されることになった。これは水素結合系物質の特殊性を浮き彫りにし、さらにガスハイドレートの存在可能性を地球上から地球外の天体まで広げることになった。これらの研究については、平井[13]や清水・佐々木[2]を参照されたい。こうした研究が、2000年代の水素ハイドレートの「低压」合成法の発見 ([4] 参照) や、水素社会を見据えた数多くの研究の流れに融合し、J-PARC 構想へとつながっていると考えられる[3]。

3. 学際的研究としてのガスハイドレート研究

上述の研究開発の歴史を見ていただくとわかるとおり、ガスハイドレートの研究は地球科学、石油化学工学、環境科学、エネルギー工学、それに基礎物性分野と非常に幅広い分野にわたって行われていることが特徴である。従って、それぞれの分野に関連

する学会では、その分野に関する研究が進められ、多くの優れた成果が発表されている。しかしながら多くの研究者が、「ハイドレート研究の全体像がつかみにくい」と思っている。すなわちある分野で開発困難と思っていた技術が、実は別の分野ではかなり古くから研究されていた、ということが少なからずあるのである。そしてハイドレート研究のブレイクスルーは、いつも他分野との協力が背景にあった。こうした事態は、学際的研究分野では良くあることだと思うが、ハイドレート研究はまさにその好例のひとつであると思う。

こうした学際的なハイドレート研究を支えるためには、学会を超えた研究母体が必要となる。1993年、アメリカコロラド鉱山大学の Sloan 教授の発案により、ガスハイドレート研究に携わる研究者が一堂に会する研究会がアメリカ・ニューヨークで開催された[14]。当時日本ではこうした研究が本格的には始まっておらず、日本からの参加者は数名だったと伺っている。この研究会が、参加者の強い要望により3年に1回の定期的な研究会（国際ガスハイドレート研究集会：International Conference on Gas Hydrates）として発足し、1996年フランス・トゥルーズ、1999年アメリカ・ソルトレイクシティ、2002年横浜、2005年ノルウェー・トロンハイムで開催された。参加者は年々増加しており、特に日本からの参加者は2002年の横浜大会で100名を超えた[15]。そして2008年には、カナダバンクーバーで開催される予定である[16]。この研究会の母体は学会ではなく、次回開催国の研究者を中心に国際科学委員会が組織され、ハイドレートに関する広い研究分野を網羅するよう様々な趣向が凝らされる。また現在では、この研究会の方式を習って毎年多数の研究集会が世界各国で開催されるようになった。より歴史の長い氷の物理化学に関する国際会議（International Symposium on Physics and Chemistry of Ice）においてもガスハイドレート研究は数多く発表されるようになり、2002年のカナダ大会では約半数の研究発表がハイドレート関連の発表となって「ハイドレート大会」と称された。この国際会議は4年に1回開催され、2010年には札幌で開催される予定である。

日本では、こうした学会を超えた研究集会として奥地・鍵による解説[3]にある「氷、水およびクラスレート水和物の物性に関する研究集会」が挙げられる。ハイドレートを水素結合系結晶のひとつとして捉え、その奥深い物性を丹念に研究してきている。

この研究会の歴史については、内田・伊藤[17]の解説をごらんいただきたい。また現在では、日本エネルギー学会の下にGH（ガスハイドレート）研究会が組織され、学会員を中心に学会を越えた幅広い分野の研究者との情報交流の場が設けられている[18]。

4. ガスハイドレートに関連する最近の研究から

それでは、ガスハイドレートに関連した最近の研究から、これまであまり日本高圧力学会誌で取り上げられてこなかった分野を中心に幾つか紹介する。

4.1 生成阻害剤 (Inhibitor)

この分野は、1930年代のガスパイプライン閉塞問題以来、常にガスハイドレート研究の中心にある。簡単に言えば、「いかにガスハイドレートを生成させないようにするか」ということで、まずハイドレートの生成平衡を低温・高圧側へシフトさせる物質（Thermodynamic inhibitor）が開発された。これは塩やアルコールなどの物質で、氷のモル凝固点降下と同じ原理である。この方法は実際のプラントでも使用されてきたが、添加剤を加えた状態での平衡条件以上になると阻害効果が期待できないという欠点がある。それに加え、添加物によるプラントの腐食、添加物を加えることによる経済性の低下、それに添加物を分離させる困難さなどから新しい添加剤の開

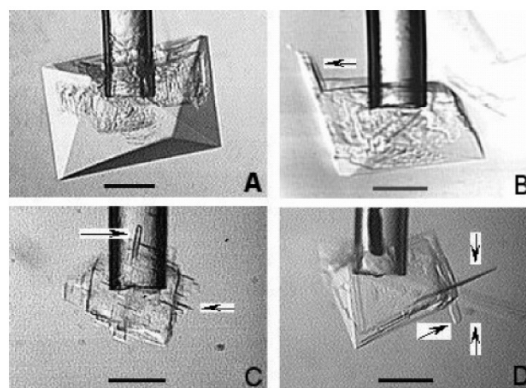


Fig. 3. Morphology of tetrahydrofuran (THF)-hydrate crystal growth[19]: (A) octahedral THF crystals in pure water (B) plate-like THF crystal growth in the presence of 0.05 mM Poly(N-vinylpyrrolidone) (C) 0.05 mM antifreeze protein from winter flounder (D) 0.05 mM antifreeze protein from the spruce budworm insect. The length of the bar is 1.3 mm and the plate-like crystals that appeared and grew out from original octahedral crystal are marked with arrows.

発が進められてきた。

最近、ハイドレートの結晶化自身を阻害する物質 (Kinetic inhibitor) が開発されてきている。この物質はハイドレートの平衡条件は変化させないが、結晶化を妨げるという働きをする。開発当初は合成高分子だったが、近年は環境への影響を考慮して天然物質で阻害効果のある物質が探索されている。Wang[19]や Uchida *et al.*[20] は水の生成を阻害する不凍タンパク質が、ハイドレートの生成も阻害することを見出した (Fig. 3 参照)。しかしながらその阻害メカニズムについては、氷結晶の成長阻害メカニズム同様コンピュータシミュレーション等を用いた研究[21]などがなされているが、現在までのところ研究途上である。

また、結晶の生成を阻害するのではなく、成長を阻害する物質 (Anti-agglomerant) も開発されてきている[22]。これはハイドレート結晶の生成は許容するも、その後微粒子状態を保てばパイプの閉塞等は防げるという立場に立つものである。この研究は主に石油・水混合系に対して、効果的な化学物質のスクリーニングをすることが主体となっている。逆にプロセスの解明についてはあまり多くの研究がなされておらず、Huo *et al.*[23]により分子構造的なアプローチがなされているが、実験に用いられる化学物質の多くは商品名等で記載されており、含有物質の詳細は明かされないことが多い。石油・天然ガス開発において、パイプライン閉塞防止技術がいかに重要かということが、伺い知れる。

いずれの研究も、この分野は石油化学・化学プラント等の分野で発達してきており、石油・天然ガスの開発がどんどん極域や大水深になっていくに従ってさらに重要になっていくと思う。いつの時代でもこの研究は、ハイドレート研究分野では最も重要な研究であり続けている。

4.2 自己保存効果 (Self-preservation)

自己保存効果とは、氷点下の温度領域では平衡論的に不安定な環境でも、準安定化される現象を言う。1990年代にロシアの研究者たちが、永久凍土域で採取されたガスハイドレート試料が低温で長期間保存していても解離せずに残っていることを報告した[24, 25]。これは、大気圧という不安定な状況下で表面のハイドレートが解離し水とガスとなるが、水はすぐに氷になるため試料の表面を覆ってしまう。この氷により内部のハイドレートの解離が抑制され

るというメカニズムが考えられた。

2000年代に入って、Stern *et al.*[26] は氷点下の温度域におけるメタンハイドレートの解離速度がその温度によって異なることを見出し、特に -20°C 付近の比較的高い温度域で急激に解離速度が遅くなることを見出した (Fig. 4 参照)。この現象は Anomalous self-preservation と呼ばれ、現在もそのメカニズムを明らかにする研究が Scientist を中心に進められている[28-30]。さらにこの現象に注目した Engineer が、ハイドレートを長期保存する際にこの温度域が利用できると考え、天然ガスの輸送・貯蔵媒体として利用する技術を提案した[31]。現在このアイデアを基に、天然ガスの開発チェーンが提案され、基礎研究が進められている[32-35]。このように学術的な側面からの研究と、工業的な側面からの開発が並行して行われているのは、まさに学際的な分野ならではの研究ではないだろうか。

ちなみに自己保存効果については、1980年代に極域氷床の氷の中で発見されたエアハイドレート[36] (Fig. 5 参照) についても知られていた。エアハイドレートはメタンなどに比べて不安定な物質で、大気圧下では非常に低温でなければ解離してしまう。しかし氷床深部からボーリングして掘削された氷コア試料の中に含まれているエアハイドレートが、低温室内で長期間保存されることがわかった。この現象は、エアハイドレートが氷結晶に囲まれて

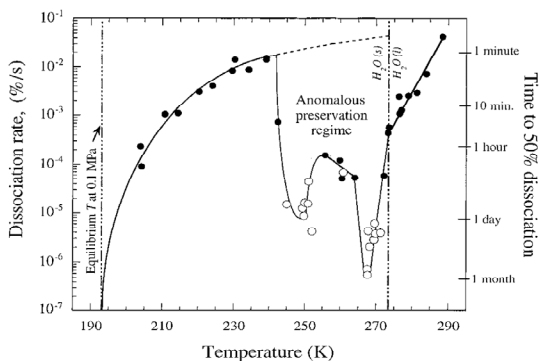


Fig. 4. Dissociation kinetics under 0.1 MPa and various temperature conditions and extent of ‘anomalous preservation’ regime of methane hydrate[27]. The equilibrium dissociation temperature for methane hydrate at 0.1 MPa is at 193 K and the ice melting temperature is at 273 K. The ‘anomalous preservation regime’ at 242-271 K is characterized by markedly depressed dissociation rates that are orders of magnitude slower than those predicted by extrapolation of the lower temperature tests (dashed curve).

いてハイドレートが解離するために必要な気泡の核生成が困難なため、ハイドレートの解離が抑制されているものとして解釈されている[37]。Uchida *et al.*[38] は、氷コア中のエアハイドレート残存率の保存温度依存性を調べ、 -50°C 以下では周囲の水の塑性変形が抑制されるため数十年間保存されると見積もった。北海道大学低温科学研究所では、このデータを基礎に -50°C の低温室を設置し、氷床氷コアを非常に高品質に保つことに成功している。

4.3 クラスレートの結晶構造の多様性

一昔前までは、ガスハイドレートの結晶構造としてはI型、II型の2種類の立方晶しか知られていなかった (Fig. 6 参照)。中に入るゲスト分子の大きさによって結晶構造が決まることは知られていたが、窒素やアルゴンなどの小さいゲスト分子がII型を取る事が知られたのは、1980年代中ごろである[39, 40]。その頃は、ゲスト分子の大きさが0.7 nmを越えるとハイドレートはできない、といわれていた。しかし1987年にRipmeester *et al.* が、メタンなどの小さい分子をヘルプガスとして、大型のゲスト分子が取り込まれる六方晶のガスハイドレートを発見した[41]。H型と呼ばれるこの構造を持つガスハイドレートについて、その後相平衡や物性が調べられ、H型ハイドレートはヘルプガスの作るガスハイドレートよりも低圧で生成する性質があることが知られてきた[4]。例えばメタンをヘルプガスとするネオヘキサンハイドレートの平衡圧は、メタンハイドレートの平衡圧の半分以下である[42]。すなわち、H型ハイドレートを形成するゲスト分子は、

見方を変えるとメタンハイドレートのプロモーター (生成促進剤) として利用できるのである。近年は、こうした物性を利用した技術に注目が集まっている。

H型結晶の発見をきっかけに、ガスハイドレートの結晶構造について再び見直されるようになり、様々な発見がなされるようになった。Subramanian *et al.* は、単独ではI型を作るメタンとエタンとを混合させたとき、ある混合比においては混合ガスハイドレートがII型を作ることを実験的に確かめた[43]。Uchida *et al.*[44] は、X線回折、ラマン分光法、ガスクロマトグラフィ等を用いてこの複雑な系のゲスト分子のケージ占有率の変化を詳細に調べた。これらの研究は、混合ガス系では単一ガス系から想像される結晶構造とは異なる結晶ができるなど、思いもよらない変化が起きる可能性があることを示した。Kida *et al.*[45] は、天然にもメタン・エタン混合ガスによるII型混合ガスハイドレートがあることを発見した。

ゲスト分子がいくつものケージにまたがって包接される結晶をセミクラスレートと呼ぶ。H型ハイドレートを発見したカナダNRCのグループは、その後も大ゲスト分子を含むクラスレートの発見を続けた。1999年にはcholine hydroxide tetra-n-propylammonium fluoride ($\text{C}_{16}\text{H}_{99.66}\text{FN}_{2.33}\text{O}_{32.33}$) をゲスト分子とするクラスレートの構造解析を行い、II型とH型がc軸方向に交互に重なり9 nmにも及ぶ単位胞を持つ結晶構造を発見した[46]。水分子の作る包接化合物の柔軟性に驚かされる。

また、すでに知られていたクラスレートの中にも

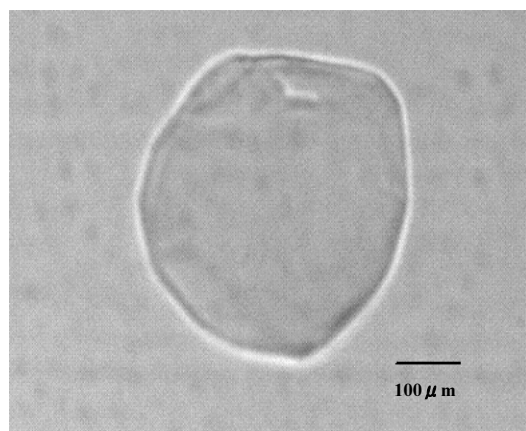


Fig. 5. Air-hydrate crystal in ice matrix of deep ice core, Dome Fuji, Antarctica.

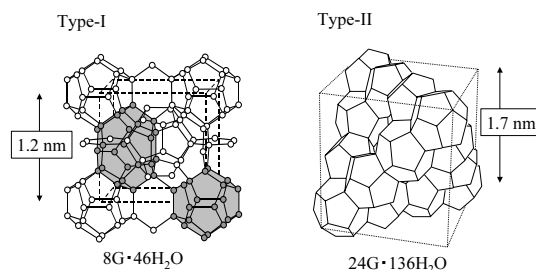


Fig. 6. Crystal structures of clathrate hydrates. For example, methane or carbon dioxide forms the 'type-I' structure, which is constructed by two types of cages (hatched ones). The guest gas molecule (G) can be included at most 8 in the unit cell, which is constructed 46 H_2O molecules. Propane forms the 'type-II' structure, which is also constructed by two types of cages but different from those of type-I. Dotted lines indicate the cubic unit cell, in which the numbers of molecules shown below each structure are included.

セミクラスレートがある。氷蓄熱法の代替物質としてクラスレートを利用する方法が提案されていたが[47]、この技術に使用されていたのが臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) という物質である。このハイドレートは他の物質に比べて高い温度領域でハイドレート結晶となるため、蓄冷熱剤としてばかりでなく、ガス分離剤としての利用も検討されている[48-50]。この結晶構造は最近になって解明されてきており、安定相と準安定相の2種類があるということがわかってきた[51]。最近では臭素の代わりにフッ素がついた TBAF という物質が、TBAB ハイドレートよりさらに高い平衡温度までハイドレートを形成することがわかり、工業的利用の可能性が検討されている[52]。

5. おわりに

以上のように、いささか話題が発散したきらいもあるがガスハイドレートの最近の話題について幾つかご紹介させていただいた。紙面の関係上まだご紹介できない話題もあるが、興味のある方が本稿中で示した幾つかの会議や研究会を覗いていただければ、筆者の望外の幸せである。本稿の前半で、ガスハイドレートの研究の歴史とその特殊性についてやや紙面を割いてご紹介させていただいたが、様々な分野にまたがって進められているハイドレート研究の学際的な面の難しさと面白さについて、少しでも伝われば幸いである。なお、今回このような駄文を書かせていただく機会を与えてくださった日本高圧力学会誌編集委員会の皆様に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 特集-ガスハイドレート-: 高圧力の科学と技術, **12**, 2 (2002).
- [2] 清水宏晏, 佐々木重雄: 高圧力の科学と技術, **15**, 247 (2005).
- [3] 奥地拓生, 鍵裕之: 高圧力の科学と技術, **17**, 65 (2007).
- [4] 菅原武: 高圧力の科学と技術, **16**, 155 (2006).
- [5] E.D. Sloan: *Am. Mineralogist*, **89**, 1155 (2004).
- [6] E.D. Sloan, C.A. Koh: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., Chemical Industries Series 119 (CRC Press, Boca Raton, 2007).
- [7] 藤田和男, 寺崎太二郎: エネルギー学会誌, **80**, 765 (2001).
- [8] E.G. Hammerschmidt: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 851 (1934).
- [9] <http://www.mms.gov/tarprojectcategories/hydrates.htm>
- [10] H. Sakai, T. Gamo, E-S. Kim, M. Tsutsumi, T. Tanaka, J. Ishibashi, H. Wakita, M. Yamano, T. Oomori: *Science*, **248**, 1093 (1990).
- [11] <http://www.expo2005.or.jp/jp/C0/C3/C3.7/C3.7.10/index.html>
- [12] 林雅雄, 中水勝, 長田順子: 石油・天然ガスレビュー, **41**, 57 (2007).
- [13] 平井寿子, 内原弓佳子: 高圧力の科学と技術, **12**, 28 (2002).
- [14] E.D. Sloan, J. Happel, M.A. Hnatow: *Int. Conf. on Natural Gas Hydrates* (New York Acad. Sci., New York, 1994).
- [15] 森康彦: 伝熱, **41**, 36 (2002).
- [16] <http://www.icgh.org/>
- [17] 内田努, 伊藤英之助: 低温科学, **64**, 173 (2005).
- [18] <http://www.jie.or.jp/ngas/mhforumnew.htm>
- [19] H. Zeng, L.D. Wilson, V.K. Walker, J.A. Ripmeester: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2844 (2006).
- [20] T. Uchida, I.Y. Ikeda, R. Ohmura, S. Tsuda: in *Physics and Chemistry of Ice*, ed. W.F. Kuhs (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006), p. 609.
- [21] H. Zeng, A. Brown, B. Wather, J.A. Ripmeester, V.K. Walker: in *Proc. 5th Intl. Conf. on Gas Hydrate* (Trondheim, 2005), p. 1.
- [22] E.D. Sloan: *Hydrate engineering*, SPE Monograph 21 (Soc. Petroleum Eng. Inc., Richardson, 2000).
- [23] Z. Huo, E. Freer, M. Lamar, B. Sanningrahi, D.M. Knauss, E.D. Sloan, Jr.: *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4979 (2001).
- [24] E.D. Elshov, V.S. Yakushev: *Cold Regions Sci. Tech.*, **20**, 147 (1992).
- [25] V.S. Yakushev, V.A. Istomin: in *Physics and Chemistry of Ice*, eds. N. Maeno, T. Hondoh (Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 1992), p. 136.
- [26] L. Stern, S. Kirby, W. Durham: *Science*, **273**, 1843 (1996).
- [27] L.A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1756 (2001).
- [28] L.A. Stern, S.H. Kirby, S. Circone, W.B. Durham: *Am. Mineralogist*, **89**, 1162 (2004).
- [29] W.F. Kuhs, G. Genov, D.K. Staykova, T. Hansen: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4917 (2004).
- [30] W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata, T. Uchida, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita: *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5802 (2005).
- [31] J.S. Gudmundsson, A. Borrehaug: in *Proc. 2nd Intl. Conf. on Gas Hydrate* (Toulouse, 1996), p. 415.
- [32] H. Kanda, K. Uchida, K. Nakamura, T. Suzuki: in *Proc. 5th Intl. Conf. on Gas Hydrate* (Trondheim, 2005), p. 1275.
- [33] T. Iwasaki, Y. Katoh, S. Nagamori, S. Takahashi, N. Oya: in *Proc. 5th Intl. Conf. on Gas Hydrate*

- (Trondheim, 2005), p. 1107.
- [34] T. Takaoki, K. Hirai, M. Kamei, H. Kanda: in *Proc. 5th Intl. Conf. on Gas Hydrate* (Trondheim, 2005), p. 1258.
- [35] 吉川孝三: エネルギー学会誌, **81**, 133 (2002).
- [36] H. Shoji, C.C. Langway, Jr.: *Nature*, **298**, 548 (1982).
- [37] 本堂武夫, 内田努, 前晋爾, P. Duval, V.Ya. Lipenkov: 南極資料, **36**, 268 (1992).
- [38] T. Uchida, T. Hondoh, S. Mae, H. Shoji, N. Azuma: *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **49**, 306 (1994).
- [39] D.W. Davidson, Y.P. Handa, C.I. Ratcliffe, J.S. Tse: *Nature*, **311**, 142 (1985).
- [40] T. Hondoh, H. Anzai, A. Goto, S. Mae, A. Higashi, C.C. Langway, Jr.: *J. Incl. Phenom. Recogn. Chem.*, **8**, 17 (1990).
- [41] J.A. Ripmeester, J.S. Tse, C.I. Ratcliffe, B.M. Powell: *Nature*, **325**, 135 (1987).
- [42] R. Ohmura, T. Uchida, S. Takeya, J. Nagao, H. Minagawa, T. Ebinuma, H. Narita: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1337 (2003).
- [43] S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec, E.D. Sloan, Jr.: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981 (2000).
- [44] T. Uchida, S. Takeya, Y. Kamata, I.Y. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatsepina, B.A. Buffett: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426 (2002).
- [45] M. Kida, O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami: *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603 (2006).
- [46] K.A. Udachin, J.A. Ripmeester: *Nature*, **397**, 420 (1999).
- [47] I. Tanasawa, S. Takao: in *Proc. 4th Intl. Conf. on Gas Hydrate* (Yokohama, 2002), p. 963.
- [48] Y. Kamata, Y. Yamakoshi, T. Ebinuma, H. Oyama, W. Shimada, H. Narita: *Energy & Fuels*, **19**, 1717 (2005).
- [49] Y. Seo, H. Tajima, A. Yamasaki, S. Takeya, T. Ebinuma, F. Kiyono: *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 4635 (2004).
- [50] T. Sugahara, S. Murayama, S. Hashimoto, K. Ohgaki: *Fluid Phase Eq.*, **233**, 190 (2005).
- [51] W. Shimada, T. Ebinuma, H. Oyama, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita: *Jpn. J. App. Phys.*, **42**, L129 (2004).
- [52] 水島隆成, 川村洋, 高雄信吾, 矢部彰: 日本機会学会熱工学コンファレンス 2006 講演論文集, C143, p. 99 (2006).

[2007 年 12 月 27 日受理]

© 2008 日本高圧力学会