パリレン絶縁プローブ非定常細線法による TBAB ハイ ドレートの熱伝導率測定*

永富 達也^{*1}, 田口 良広^{*2}, 大村 亮^{*2}, 長坂 雄次^{*3}

Thermal Conductivity Measurement of TBAB Hydrate by the Transient Hot-Wire Using Parylene-Coated Probe

Tatsuya NAGATOMI^{*1}, Yoshihiro TAGUCHI,
Ryo OHMURA and Yuji NAGASAKA

^{*1} Keio University, School of Integrated Design Engineering
3-14-1 Hiyoshi, Yokohama, zip. 223-8522, Japan

Semiclathrate hydrate consists of cage structures composed of water molecules and ionic large guest molecules, which distinguish semiclathrate hydrate from normal clathrate hydrate. Semiclathrate hydrate is stable under atmospheric pressure condition and at near room temperature. This is the reason semiclathrate hydrate is expected to be used in various novel technologies, for example use as a cool-energy storage agent and gas separator. However, there is little knowledge about thermophysical properties of semiclathrate hydrate. Up to the present, few experimental data on its thermal conductivity have been reported. Thermal conductivity is necessary for the evaluation of industrial formation process of semiclathrate hydrate and heat transfer performance of semiclathrate hydrate used as cool-energy storage agent. The present paper reports measurements of the thermal conductivity of Tetra Butyl Ammonium Bromide (TBAB) hydrate by the transient hot-wire technique using a newly developed Parylene-coated probe, in which a metallic wire is coated with a thin electrical insulation layer formed by a chemical vapor deposition of poly-para-xylyene polymer. In order to confirm the reliability of the probe, we have performed check measurements on the thermal conductivity of toluene and water. We have measured the thermal conductivity of TBAB hydrate in the temperature range from 193 to 282 K with the uncertainty of ± 2 %. It is found that the thermal conductivity of TBAB hydrate is less than 17 % of that of ice with almost no temperature dependence and its absolute value is lower than that of normal clathrate hydrate such as methane hydrate.

Key Words : Thermophysical Properties, Thermal Conductivity, Transient Hot-Wire, Semiclathrate Hydrate, TBAB Measurement Method, Parylene-Coated Probe

1. 緒 言

クラスレートハイドレートとは、水分子が水素結合によって形成するかご状構造の中に他の分子（ゲスト分子）を取り込んだ化合物である⁽¹⁾。クラスレートハイドレートの特異的な性質を利用した様々な工学的応用が検討されており、例えばゲスト分子として CO₂ を取り込ませる CO₂ 分離技術への応用⁽²⁾、あるいは天然ガス輸送媒体としても期待されている⁽³⁾。しかし、一般にクラスレートハイドレートの生成領域は低温・高圧下に限定されているため、応用上の制約が大きい。これに対してセミクラスレートハイドレートとは、イオン性のゲスト物質を用い

* 原稿受付 2013 年 3 月 11 日

^{*1} 学生員, 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

^{*2} 正員, 慶應義塾大学理工学部

^{*3} 正員, フェロー, 慶應義塾大学理工学部

E-mail: nagasaka@sd.keio.ac.jp

ることによってより簡易な条件で生成を可能にしたクラスレートハイドレートである^{(4),(5)}。イオン性ゲスト物質として臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) を導入した TBAB セミクラスレートハイドレートでは, TBAB 塩がゲスト分子として一部の水分子を置換して, 複数の格子状水分子を貫通するようにして存在する。通常のクラスレートハイドレートではゲスト分子は 1 つのかご状構造の中に存在し, セミクラスレートハイドレートとはこの点で異なる。セミクラスレートハイドレートの熱伝導率は, その生成過程の理解において重要であるほか, 特に蓄熱剤として用いる場合には⁽⁶⁾, その伝熱特性を評価する上でも必要な熱物性値である。しかし, 比熱や相平衡条件に関する研究はあるものの^{(5),(7),(8)}, 熱伝導率に関する研究例はほとんどないのが現状である。

著者らの研究室では, これまで流体の熱伝導率を高い精度で測定可能な非定常細線法について, 電気伝導性液体に適用するための絶縁プローブの開発や^{(9),(10)}, フロン代替物質等の広範囲な測定といった様々な研究を行ってきた^{(11),(12)}。本研究の測定対象であるセミクラスレートハイドレートおよび水溶液の成分は水とイオン性物質で電気伝導性であるため, 絶縁プローブを使用しなければ信頼できる測定はできない。電気伝導性液体に通常の金属細線を使った非定常細線法を適用した場合, 細線温度変化記録回路が試料を通して試料セルなどと電気的に結合し, 微弱な信号が歪められてしまうためである⁽¹³⁾。著者らはこの問題を解決するため, ポリエステルやセラミックスにより金属細線を絶縁コーティングしたプローブを開発してきたが^{(9),(10)}, その製作は容易ではなかった。そこで, 本研究ではパリレンによる絶縁プローブを開発しその信頼性を確認した後, TBAB ハイドレートの熱伝導率を 193 K から 282 K の温度範囲で測定したので報告する。

2. 記 号

q	: 細線の単位長さ発熱量 W/m	T	: 温度 K
R	: 細線の電気抵抗 Ω	ΔT	: 細線の温度上昇 K
t	: 時間 s	λ	: 熱伝導率 W/(m・K)

3. 測定原理

本測定法は, 測定試料中に鉛直に張った金属細線をステップ関数状に一定時間通電加熱し, 細線の単位長さ発熱量 q とその非定常温度応答 $\Delta T(t)$ から熱伝導率 λ を算出する方法である。電気伝導性試料に対応するための絶縁被膜を施した場合の細線の温度応答は式 (1) で表される⁽⁹⁾。式中の A, B, C は金属細線と絶縁被膜の熱伝導率, 温度伝導率と厚みで決まる定数である。ここで式 (1) の右辺第3項が絶縁被膜を付加したことが金属細線の温度変化に与える影響を表している。次節で述べる白金細線にパリレンで絶縁した細線の場合で計算すると, この第3項の大きさは温度上昇の 0.1 % 以下になる。従って, この項を無視して式 (1) の両辺を時間の対数で微分すれば, 式 (2) が得られ, この式 (2) より熱伝導率を得ることができる。

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi\lambda} \left\{ \ln t + A + \frac{1}{t} (B \ln t + C) \right\} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \frac{d\Delta T}{d \ln t} \quad (2)$$

非定常細線法には以下に示すような利点があるため, 現在代表的な熱伝導率測定法の一つとなっている。

- 熱伝導率を比較的簡便に高精度で測定可能
- 試料中に発生する自然対流の影響を取り除くことが可能 (流体試料の場合)
- 測定に要する時間が短い (数秒以内)

4. パリレン絶縁プローブ

4・1 パリレンによる白金細線の絶縁

パリレン (Parylene: Poly-para-xylylene) 薄膜は電気絶縁性および化学安定性が高く、コンフォーマルコーティングが可能であるという特徴を有している。パリレンには、ベンゼンに結合する物質の違いによって複数の種類が存在する。本研究においては、耐熱性能や取扱いの容易さを考慮しパリレン C を絶縁被膜材料として選択した。表 1 にパリレン C の物性値⁽¹⁴⁾を示す。パリレンによる被膜のメリットは、従来法に比べて簡易なプロセスで細線上に絶縁膜を成膜可能であり、かつ均一な絶縁膜が得られることである。特にパリレン被膜法では、①分子レベルの微細な成膜が可能である、②被膜試料の形状・材質を選ばない、③熱的ダメージが極めて少ない成膜が可能である、といった本研究の絶縁プローブに適した特徴がある。

本研究では、パリレン・コーティング装置 (PDS2010 型) を用いて、パリレン C によるプローブ絶縁膜の成膜を行った。パリレンジャマーは低圧環境下で加熱され昇華し、更に熱分解することでモノマーフリーラジカルが生成される。反応性が高いモノマーガスは被膜対象である細線上で重合しパリレンがコンフォーマルに成膜される。パリレンを成膜した細線断面の SEM 画像を図 1 に示す。これより、直径 15 μm の白金細線に対し 5~6 μm のパリレンがほぼ均一に成膜されていることがわかる。

4・2 パリレン絶縁プローブ

図 2 にパリレン絶縁プローブとプローブ容器の断面図を示す。プローブおよびプローブ容器の材質および構造を以下に述べる。細線④には直径 15 μm の白金を使用した。プローブのフレームは、チタン製支持棒⑤とその両端にネジで固定されたセラミックス (マコール) のディスク⑦で構成されている。このセラミックスのディスクには白金細線を張るための銅棒 ($\phi 2$) が上下 2 本ずつ固定されており、白金細線はこの銅棒の先端に付けられた $\phi 0.5 \text{ mm}$ の白金フック③にハンダ付けで張られている。支持棒のチタンは、熱膨張率が今回の測定温度範囲で白金のそれと非常に近いので、試料温度による張力変化で細線の切断やゆるみといったことが起こらない。加熱細線の端部効果を除去するために、2 本の電圧端子がスポット溶接で取り付けられており、電圧端子間距離は約 50 mm である。このプローブの電流・電圧端子と接続された 4 本のリード線は、シーリングユニット (Conax) ①を通してプローブ容器の外部に出ている。プローブ容器のシールはテフロン製の O-リング②で行っている。プローブ容器⑥の材質は SUS304 であり、測定に必要な試料体積は約 40 ml である。

Table 1 Properties of the Parylene C⁽¹⁴⁾.

Chemical structural formula
Dielectric strength	220 MV/m
Volume resistivity	$8.8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, @23 °C, 50 % RH
Surface resistivity	$1.0 \times 10^{14} \Omega$, @23 °C, 50 % RH
Continuous service temperature	80 °C
Thermal expansion	35 ppm/°C, @25 °C
Thermal conductivity	0.084 W/(m·K), @25 °C
Specific heat	712 J/(kg·K), @20 °C
Density	1289 kg/m ³
Water absorption	< 0.1 % (after 24 hr.)
Water repellency	Water contact angle 87 °

Fig. 1 Cross section of Parylene coated platinum wire.

Fig. 2 Parylene-coated probe.

白金細線の絶縁は前述したパリレン被膜により行ったが、電流・電圧端子などのリード部分は細線と比べて表面積が大きく、本実験ではパリレンによる被膜だけでは不十分であったため、リード部の絶縁にはシリコーンゴムを追加した。作製したプローブの絶縁性能を確認するため、プローブを水道水に浸して電気抵抗を測定し、 $20\text{ M}\Omega$ 以上の測定に十分な抵抗値を持つことを確認した。さらにプローブへの絶縁被膜の有効性を示すために、図3に水道水を測定した場合の絶縁被膜前後の電圧信号の違いを比較した。被膜前の細線では取得された信号（温度上昇に比例した電圧変化）波形が歪んでいるが、被膜後では $\ln t$ に対する温度上昇 ΔT が直線となり式 (2) より熱伝導率が算出できる。

 Fig. 3 The validity of Parylene-coated probe shown in $\Delta T(\Delta V) - \ln t$ signal in the case of water as a sample.

5. 測定装置および標準物質による信頼性確認

5・1 測定装置

図4(a)に測定回路概略図を示す。非定常細線法の測定回路は細線抵抗の微小な変化分を十分な分解能で検知するため、適切な直流電流源や電圧計（DMM: Digital Multimeter）を使用する必要がある。直流電流源は、リップルノイズが影響しないほど小さい装置（R6161 分解能 100 nA）を使用した。DMM に関しては分解能や桁数、時間応答性や耐ノイズ性が重要になるが、これらを同時に満たすものとして、Agilent 3458A を使用した。

測定手順は以下のようなものである。まず回路に電流を流す直前の白金細線の電圧端子間の初期抵抗を DMM で計測する。次に S_2 , S_3 を回路側に切り替えて細線に定電流を流し、細線の温度変化に対応する電圧端子間の電圧変化を計測する。 S_1 側のダミー回路は切換え時の直流電源の立ち上がりを良くするために設けてある。また、チャタリングの影響をなくすため、スイッチ S_1 , S_2 , S_3 には水銀リレーを使用している。電圧端子間の電圧変化は、DMM により分解能 $1 \mu\text{V}$ で計測され、そのサンプリング間隔は 20.05 ms, 積分時間は 20 ms に設定した。細線への電流値設定は、有効測定時間と温度分解能の両方を満足するように、2.0 ～2.5 s 後に温度上昇が 1 K 程度になるように行った。

図4(b)に恒温槽、試料封入系、測定系を含めた装置の概略図を示す。試料の温度は恒温槽⑨で制御される。恒温槽内の熱媒体としては、低温域（193～293 K）ではメタノールを、高温域（280～353 K）では水を使用した。メタノールは可燃性および揮発性のある液体なので、使用時には安全のため局所排気装置を恒温槽上部に設置している。高温域においては、恒温槽に循環水槽⑩を接続し、温度制御を行った。試料温度は白金抵抗測温体⑥により測定した。この測温体は ITS-90 に準拠しており、その不確かさは $\pm 0.01 \text{ K}$ である。

5・2 トルエンと水による装置の信頼性の確認

作製したパリレン絶縁プローブの信頼性を確認するため、流体の熱伝導率の標準物質である純水とトルエンの熱伝導率を測定した⁽¹⁵⁾。測定装置が正確に熱伝導率を測定しているかどうかをチェックする一つの指標として、図5は常温の水を測定した場合の、測定された温度上昇の回帰直性からの偏差をプロットしたものである。直線性は非常に高く、回帰係数は 0.9999 以上であった。図6に水とトルエンの熱伝導率測定結果を示した。この結果は各温度ごとに5回測定した値の平均値である。いずれの実験も大気圧下で行い、温度範囲は 285～355 K とした。なお、水には蒸留水を使用し、トルエンには純度 99.5 wt% の JIS 特級試薬を使用した。白金細線の抵抗と温度の関係は、285～350 K の温度範囲で抵抗測定することにより検定した。最小二乗法により抵抗を温度の二次式で表示し、今回使用した白金細線では次の式 (3) を得た。

$$R = 28.1131 + 1.0802 \times 10^{-1}(T - 273.15) - 1.80 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2 \quad (3)$$

この式からの各抵抗測定データの偏差は 0.2 % を越えなかった。

白金細線の電圧端子間の長さ測定は、分解能 0.01 mm で読取顕微鏡を用いて行った。熱伝導率の測定不確かさは、細線の温度上昇のこう配については $\pm 0.4 \%$ 、抵抗の増加分を計算する際の白金、パリレンの物性値、細線半

Fig. 4 Experimental apparatus for thermal conductivity measurement.

Fig. 5 Deviations of temperature rise of Pt wire from fitted straight line. Fig. 6 Thermal conductivity of toluene and water.

径、絶縁層厚さなどの不確かさが熱伝導率に与える影響は $\pm 0.1\%$ 以下、その他抵抗測定や細線長さ測定の不確かさを加えると、全体で今回の熱伝導率の合成不確かさは $\pm 0.5\%$ と見積もられる。今回の測定値のばらつきの大きさは、熱伝導率標準値の相関式⁽¹⁵⁾からトルエンと水のいずれの場合も標準偏差で $\pm 0.8\%$ 以内であり、標準値の持つ不確かさ約 $\pm 1\%$ に収まっている。従って、本研究によってパリレン絶縁プローブを用いた非定常細線法による絶対測定が可能なことを実証した。

6. TBAB ハイドレートの測定

測定試料はテトラブチルアンモニウムブロミド (Sigma-Aldrich 社、純度 99%) を蒸留水で溶解させた TBAB 溶液を用いた。TBAB の濃度はハイドレートと水溶液の組成が等しくなる調和融点の値である質量分率 0.40 とした。非定常細線法を液相から固相の相変化過程も含めて連続的に使用する場合には、試料の体積変化が生じるため細線の強度が問題になる。これまでも著者らはスラリーの測定⁽¹⁶⁾や固相の代替フロン⁽¹⁷⁾の熱伝導率を非定常細線法で測定してきたが⁽¹⁷⁾、その場合にはより太い細線を使用した経緯がある。本研究の場合も予備的実験の結果、直径 15 μm 白金細線でも電圧端子のスポット溶接部が破断することが明らかとなった。従って、今回は測定精度を多少犠牲にしても、TBAB ハイドレートの広い温度域での熱伝導率の振舞いを明らかにすることに主眼を置き、電圧端子のないパリレン絶縁プローブによる水の熱伝導率に対する相対測定を行った。相対測定の場合、前節で見積もった装置の不確かさに加えて標準値自体の不確かさを追加する必要があるため、本測定結果の不確かさは $\pm 2\%$ と見積もられる。このような相対測定手法に関しては、著者らの研究グループの既報⁽¹⁸⁾を参照されたい。

本研究では、固体である TBAB ハイドレートを測定するため、以下のような手順で実験を行った。まずプローブ容器に入れた溶液を約 253 K の冷凍庫で凍らせた後、常温に戻して溶解させパリレン絶縁プローブを封入した。その後、278 K の恒温水槽にプローブ容器を浸しハイドレートを生成した。TBAB ハイドレートは 286 K で生成されるが、その温度で完全に凝固したハイドレートを生成させるのは容易でないため冷凍庫で一度核生成させた後、再び恒温水槽内で生成させるという方法をとった。ハイドレートが溶解した直後の溶液は、278 K の恒温水槽内に浸すと 10 分程度で再びハイドレートを生成した。そのため、溶解した直後にプローブを封入し、278 K の恒温水槽内にセル容器を約 1 時間浸してから測定を行った。

本研究では、TBAB 溶液および TBAB ハイドレートの熱伝導率を温度範囲 193~282 K で測定した。各温度における熱伝導率測定結果 (同一条件下の 3~6 回の測定の平均値) を表 2 に、また測定結果と関連の深い物質との比較を図 7 に示した。TBAB 溶液および TBAB ハイドレートの熱伝導率は本研究で初めて測定されたものであり、比較する過去の文献値は存在しない。測定された TBAB ハイドレートの熱伝導率は氷よりも著しく低い値となり、193 K では氷の 11%、282 K では氷 (273 K) の 17% となった。278 K における TBAB ハイドレートの熱伝導率は TBAB 溶液に比べて約 12% 増加しているが、TBAB ハイドレートの熱伝導率には本測定不確かさ $\pm 2\%$ の範囲で

Fig. 7 Thermal conductivity results of TBAB hydrate and solution in comparison with those of related substances.

Table 2 Measured thermal conductivity of TBAB hydrate.

	Temperature	Thermal Conductivity
	T [K]	λ [W/(m·K)]
Solution	290	0.332
Hydrate	282	0.371
	279	0.371
	278	0.371
	273	0.389
	253	0.380
	233	0.376
	213	0.374
	193	0.376

有意な温度依存性が無いことが明らかになった。純水と比較すると、290 K では TBAB 溶液は純水の 56 %、278 K では TBAB ハイドレートは純水の 65 % となった。通常のクラスレートハイドレートと比較すると、278 K ではメタンハイドレートの 63 % となった。TBAB ハイドレートはメタンハイドレートよりも熱伝導率が低くなっているが、これは以下の 2 つの理由が考えられる。1 つは、TBAB 分子がメタン分子よりも数倍大きい点である。ホスト格子の空隙部分が大きくなりフォノンの伝播がメタンハイドレートよりも遅くなると考えられる。もう 1 つは、TBAB 分子中の Br^- が格子状水分子の水素と置換して存在している点である。TBAB が直接ホスト格子を構成する水分子と結合して振動するため、これがフォノンの伝播を妨げていると考えられる。例えば、Kr クラスレートハイドレートの場合には、かご状構造中のゲスト分子 (Kr) の非調和振動によって熱伝導率が低下しているという報告もあり⁽²¹⁾、さらなる実験的・理論的検討が必要である。

7. 結 言

新たに開発したパリレン絶縁プローブ非定常細線法を用いて、TBAB 溶液および TBAB ハイドレートの熱伝導率を大気圧下、温度範囲 193~282 K で不確かさ $\pm 2\%$ で測定した。これにより、TBAB 溶液および TBAB ハイドレートの初めてのデータを得ることができた。今後はさらなる低温下での測定を検討している。

謝 辞

本研究の経費の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S)(No.24226006) によるものであることを記し、謝意を表す。パリレン蒸着は、4 大学ナノマイクロファブリケーションコンソーシアムにおいて実施されたものであることを記し、謝意を表す。また、実験装置の製作、測定に協力していただいた中本雄君に感謝の意を表す。

文 献

- (1) Sloan, Jr. E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (1998), Marcel Dekker.
- (2) Duc, H., Chauvy, F., and Herri, J. M., "CO₂ capture by hydrate crystallization – A potential solution for gas emission of steelmaking industry", *Energy Conversion and Management*, Vol. 48 (2007), pp. 1313-1322.
- (3) Nogami, T., Takaoki, T., Watanabe, K., Kanda, H., Watanabe, S., and Oya, N., "Feasibility Study on NGH Ocean Transportation Chain", *Mitsui Zosen Technical Review*, No. 198 (2009), pp. 1-6.
- (4) Arjmandi, M., Chapoy, A., and Tohidi, B., "Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 52 (2007), pp. 2153-2158.
- (5) Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., and Narita, H., "Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 234 (2005), pp. 131-135.
- (6) Ogoshi, H., and Takao, S., "Air-Conditioning System Using Clathrate Hydrate Slurry", *JFE Technical Report*, No. 3 (2004), pp. 1-5.
- (7) Sato, K., Tokutomi, H., and Ohmura, R., "Phase Equilibrium of Ionic Semiclathrate Hydrates formed with Tetrabutylammonium Bromide and Tetrabutylammonium Chloride", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 337 (2013), pp. 115-118.
- (8) Suganaka, T., Sakamoto, H., Iino, K., Sakakibara, Y., and Ohmura, R., "Phase Equilibrium for Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with CO₂, CH₄, or N₂ plus Tetrabutylphosphonium Bromide", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 344 (2013), pp. 108-111.
- (9) Nagasaka, Y., and Nagashima, A., "Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 14 (1981), pp. 1435-1440.
- (10) 唐沢毅, 長坂雄次, 長島昭, "非定常細線法による溶融塩の熱伝導率測定 (第 1 報, プローブの試作と KNO₃ による予備的測定)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 52, No. 474 (1986), pp. 940-945.
- (11) 上野善弘, 小林裕二, 長坂雄次, 長島昭, "非定常細線法による代替フロン類の熱伝導率測定 (HCFC-123 及び HFC-134a の液相域における測定)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 57, No. 541 (1991), pp. 3169-3175.
- (12) Gao, X., Nagasaka, Y., and Nagashima, A., "Thermal Conductivity of Ternary Refrigerant Mixtures of HFC-32/125/134a in the Liquid Phase", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 20, No. 5 (1999), pp. 1417-1424.
- (13) 長坂雄次, 長島昭, "液体の熱伝導率の高精度測定に関する研究 (第 2 報, 非定常細線法による電気伝導性液体の熱伝導率の絶対測定)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 47, No. 419 (1981), pp. 1323-1331.
- (14) 日本パリレン合同会社, "特性", <http://www.parylene.co.jp/> (参照日 2013 年 2 月 23 日)。
- (15) Nieto de Castro, C. A., Li, S. F. Y., Nagashima, A., Tremgove, R. D., and Wakeham, W. A., "Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 15, No. 3 (1986), pp. 1073-1086.
- (16) Takahashi, Y., Kamimoto, M., Abe, Y., Nagasaka, Y., and Nagashima, A., "Heat Capacity, Heat of Transition, and Thermal Conductivity of Pentaerythritol and its Slurry", *Japan Journal of Thermophysical Properties*, Vol. 2, No. 1 (1988), pp. 53-58.

- (17) Gao, X., Yamada, T., Nagasaka, A., and Nagashima, A., “Thermal Conductivity of HFC-134a in the Solid Phase”, *International Journal of Thermophysics*, Vol.19 (1998), pp. 415-425.
 - (18) Omotani, T., Nagasaka, Y., and Nagashima, A., “Measurement of the Thermal Conductivity of KNO_3 - NaNO_3 Mixtures Using a Transient Hot-Wire Method with a Liquid Metal in a Capillary Probe”, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 3, No. 1 (1982), pp. 17-26.
 - (19) Huang, D., and Fan, S., “Thermal Conductivity of Methane Hydrate Formed from Sodium Dodecyl Sulfate Solution”, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 49 (2004), pp. 1479-1482.
 - (20) 日本熱物性学会編, 新編熱物性ハンドブック, (2008), p.565, 養賢堂.
 - (21) Tse, J. S., Klug, D. D., Zhao, J. Y., Sturhahn, W., Alp, E. E., Baumert, J., Gutt, C., Johnson, M. R., and Press, W., “Anharmonic motions of Kr in the clathrate hydrate”, *Nature Materials*, Vol. 4 (2005), pp. 917-921.
-