

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600035

研究課題名(和文)ナノバブルの安定化に関する形態学的アプローチ

研究課題名(英文)Morphological approach relates to the stabilization of nanobubbles

研究代表者

内田 努(Uchida, Tsutomu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70356575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、1ミクロン以下の微細気泡(NB)の産業利用のために、NBが十分な寿命を持っていることを確認し、その寿命を延ばす要因をNBとその周囲の溶質の物性計測と形態学的観察から明らかにすることを目的とする。平成26年度は、NaCl水溶液を用いて酸素NBの寿命に対する添加物の影響を凍結切断レプリカ法を用いた電子顕微鏡観測で評価した。その結果、調整後の時間がたつにつれNB数が減少して平均NB径が大きくなった。またNBの表面に、薄い境界層が形成されていた。以上よりNaClが少量含まれている場合、気泡周辺に添加物が濃集して境界層を作り、気泡を安定化させる可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：This study aims to confirm that nanobubbles (NBs) have sufficient lifetime, and to reveal the factors that prolong the life NB and the physical properties measurement of solute of the surrounding. In 2014 FY, the effects of the additive (NaCl) to the lifetime of the oxygen NB were evaluated by electron microscope observation using the freeze fracture replica method. Results indicated that the number of NB decreased and their diameters increased depending on the storage period of the solution. A thin layer was observed on stored NBs. These results suggested that a small amount of NaCl tended to concentrate around the bubble, which might stabilize the bubble.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ材料 表面・界面物性 水質汚濁・土壌汚染防止・浄化

1. 研究開始当初の背景

産業界では、NB を海水中で発生させて海産物の生育促進に利用したり、汚水中に発生させて水を浄化させたりする利用技術が開発されている¹⁾。これに対し NB のシミュレーション研究では、その高い内圧のために水中での NB の寿命は 1 秒に満たないと指摘しており、実用化に対し疑問が呈されている²⁾。NB の水溶液中の寿命は、気・液界面張力を低下させることで延長できると考えられてきた。そのため界面活性剤等が NB 安定化に有効な添加物として提案されているが³⁾、工業的利用に関して界面活性剤の利用は不利である。一方電解質イオンの効果については市販ナノバブル水等に実質的に利用されているにもかかわらずその効果は十分検証されていない。また気泡内ガス種についても、疎水性ガスを用いた NB はその界面で水がクラスレート構造化するため気泡の寿命が長くなるといった報告がある⁴⁾が、その真偽の程はまだ確かめられていない。このように、実際に利用が検討されている環境での NB 含有水の研究は、まだ手探りの状態である。

これまで申請者を含む研究グループは、水溶液中 NB の存在確率の時間変化について光散乱法等で観察している⁵⁾。また NB のレプリカを作成して直接観察する手法を用いて、汚水の NB による洗浄過程といった現象を始めて視覚的に捉えた。

2. 研究の目的

産業利用のために NB が十分な寿命を持っていることを確認し、その寿命を延ばす要因を NB とその周囲の溶質の物性計測と形態学的観察から明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、水溶液中の溶質が NB の寿命に及ぼす影響を評価するため、気泡界面とその周辺の溶質分子の存在形態を凍結切断レプリカ法により固定し電子顕微鏡観測する。

NB を水溶液中に発生させる装置を導入し、純水または塩水溶液及び酸素から NB 含有水溶液を生成する。そして水溶液試料の一部を、液体窒素雰囲気下で急速凍結する。凍結された試料は、低温 (~150K)・高真空 (~10⁻⁵Pa) 条件下にて切断し、白金と炭素を蒸着させることで電子顕微鏡観測用レプリカを作成する。作成したレプリカ試料は電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010) にて観察する。得られた画像から気泡の形態、気泡界面やその周囲の微細構造の観測を行い、同時に気泡径分布や気泡数密度等を見積もる。

得られたミクロスコピックな結果と、従来 NB 観測に適用されている光散乱測定等のマクロスコピックな測定結果とを比較し、添加物の NB の寿命に対する影響を明らかにする。

水溶液中の溶存酸素濃度 (DO 値) をそろえた酸素 NB 含有水溶液試料の調整とマクロスコピックな測定については、東京大学大学院

農学生命科学研究科生物・環境工学専攻生物プロセス工学研究室 (大下誠一教授) の協力を得て行われた。

また NB 内ガス圧を実測する手法として、ラマン分光測定を用いた計測手法を提案し、試行した。使用した装置は、北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの顕微ラマンマイクロスコープシステム (レニョー社製 inVia Reflex) である。532nm 半導体レーザー (測定時) により励起されたラマン散乱光を、長作動距離対物レンズ (Olympus 社製 LMPlanFLN, 50x) で集光し、ペルチエ冷却式 CCD 検出器で検出した。

以上の結果を総合し、水溶液中の NB の寿命を制御する主要因を考察する。

4. 研究成果

本研究は、1 ミクロン以下の微細気泡 (NB) の産業利用のために、NB が十分な寿命を持っていることを確認し、その寿命を延ばす要因を NB とその周囲の溶質の物性計測と形態学的観察から明らかにすることを目的とする。そのため、以下の項目について検討を行った。

I. **NB を実際に測定する研究**では、従来型マクロスコピック計測と比較しつつ凍結切断レプリカ法を用いた透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による新規ミクロスコピック計測を導入した。II. **NB の物性を測定する研究**では、ラマン分光法を用いた気泡内圧を実測する手法を提案し、NB の内圧を初めて実測することに成功した。これら二つの研究結果から、III. **結果の総括と NB 安定化技術の提案**を行った。

I. NB を実際に測定する研究：TEM 観測による新規ミクロスコピック計測の開発

平成 25 年度は、基準となる試料作成および新規の計測技術である凍結切断レプリカ法を用いた手法の確立を目指した。純水及び酸素から NB 含有水溶液を生成し、凍結切断用の試料を作成するまでの時間を変化させながら作成した。NB 含有水溶液作成後 0~7 日後に、水溶液試料の一部を液体窒素雰囲気下で急速凍結し、低温・高真空条件下にて切断、白金と炭素を蒸着させることで TEM 観測用レプリカを作成した。作成したレプリカ試料を TEM にて観察した結果、500nm 以下の円形~楕円形の穴が多く観察された (図 1)。NB を含有しない純水を用いたコントロール試料ではこのような穴はほとんど観察されないことから、この穴が酸素 NB に対応するものと判断した。作成後 0~1 日後の試料に比べ、4 日以上たった水溶液の試料からは NB の含有量が少なくなっていることが観察され、純水中での酸素 NB の寿命は数日程度であることが示唆された。

上記で観測した試料の一部を、生成直後より従来型のマクロスコピックな観測法である光散乱法にて測定し、水溶液試料中の気泡の量や大きさの分布の経時変化を観測した。

気泡の大きさ分布とレプリカの TEM 観察で測定された気泡分布等とを比較して、新規計測法と従来型計測法による定量計測結果の整合性の確認と、試料の作成条件と気泡の安定性との関係とを調べた。その結果、TEM 画像から得られる情報は、従来用いられている光散乱測定と同程度のデータが得られることを確認した。

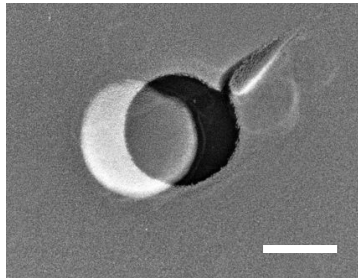


図 1：レプリカ法で観察された酸素 NB (10mM NaCl 水溶液中で生成直後に凍結; scale bar: 100nm)

平成 26 年度は、前年度の計測を引き続き行うとともに、NaCl 水溶液を用いて NB の寿命に対する添加物の影響を評価した。純水、および NaCl (10mM、100mM) を含んだ水溶液と酸素ガスを用い、市販のマイクロバブル発生装置 (オーラテック社製: OM4-MDG-045) により NB 含有水を調整し、サンプリング日を調整日より 0~10 日後に水溶液試料の一部を液体窒素雰囲気下で急速凍結してサンプリングし、平成 25 年度に開発した凍結切断レプリカ法を用いて TEM 観測用レプリカを作成した。

作成したレプリカ試料を TEM 観察した結果、純水中に比べ NaCl を 10mM 含有した水溶液中の方が、調整後 1~2 日における NB の分布が安定している (小さくて多い) ことがわかった。また NaCl の含有量が増えると、NB の数密度が低下することがわかった (図 2a)、平均粒径については、10mM の NaCl 水溶液中が最も小さく、またいずれの水溶液中でも保存期間増加とともに平均径も増加していることがわかった (図 2b)。

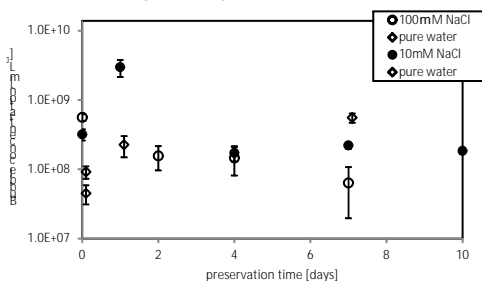


図 2a：NB 数密度の保存日数依存性

NaCl を多く含む水溶液中の NB を観察した際、NB の表層付近に 10nm 程度の境界層が形成されていた (図 3)。従って NaCl が少量含まれている場合、気泡周辺に添加物が濃集されて境界層を作り、気泡を安定化させる可能性が示唆された。しかしその電解質濃度が高

すぎると、気泡表面層のポテンシャルを打ち消してしまい、気泡同士の合着を促進させて消滅を早める効果があるのではないかと考えられた。ちなみに純水から生成した MNB 含有水試料の 7 日目の結果は、NaCl 水溶液中での MNB より多い結果となったが、観測されたほとんどの気泡にこの境界層が観測された。純水中であるため境界層に集積する物質の推測は難しいが、保存期間中に境界層が形成された気泡だけが長期間安定に存在でき、観測にかかったと考えることができる。

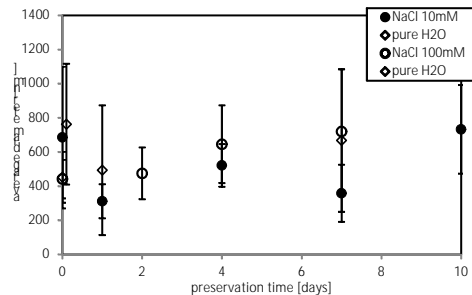


図 2b：NB 平均粒径の保存日数依存性

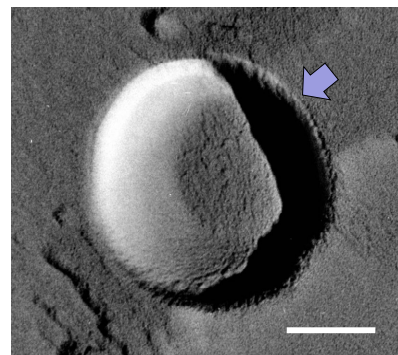


図 3：NB 周辺に観測された境界層 (scale bar: 100nm)

これらの結果を、従来型のマクロスコピック計測⁶⁾と比較して検討した。10mM の NaCl 水溶液中で酸素 NB を発生させ、光散乱法により酸素 NB のポテンシャル、水溶液の pH、DO 値の経時変化を調べた結果、pH は生成後 150 時間にわたってほぼ一定だったのに対し、DO 値は生成直後が最も高く、時間とともに徐々に低下した (図 4a)。

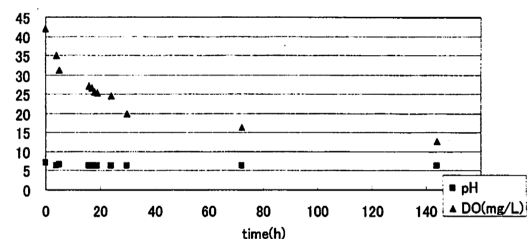


図 4a：10mM NaCl 水溶液中で酸素 NB を発生させた後の水溶液中の pH, DO 値の経時変化⁶⁾

この傾向は、純水中で酸素 NB を生成させた場合とほぼ同じであった。これに対しポテンシャルは、生成直後は -40mV 程度だったが、24 時間程度で -25mV 程度まで減少し、

その値で維持された(図 4b)。純水中で生成した場合は、初期状態の -40mV 程度から徐々に減少し、100 時間程度経過して -30mV 程度になることから、急激なポテンシャルの減少は、NaCl の影響であることがわかる。すなわち、レプリカ膜を TEM 観察した結果と符合する。

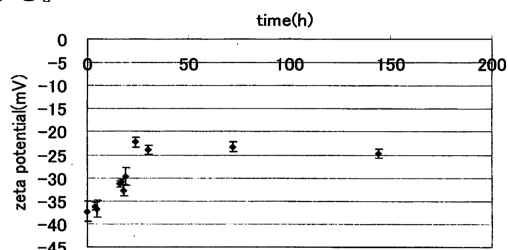


図 4b: 10mM NaCl 水溶液中で酸素 NB を発生させた後の酸素 NB のポテンシャルの経時変化⁶⁾

動的な光散乱法 (Quantum Design 社製; Nanosight-LM10) を用いて NB 数の計測をした結果、純水中で調整された NB は 2×10^7 個/mL であったのに対し、NaCl を 10mM 含有する水溶液中での NB はその約倍の数が計測された(図 5)。

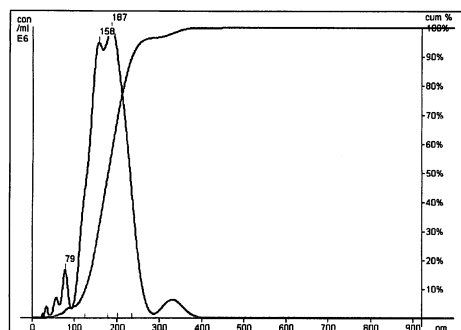


図 5: 動的な光散乱法を用いた酸素 NB 分布 (NB 作成から 5 時間後の純水中)⁶⁾

測定された NB 数密度は、TEM 観察から推測された値より 1 桁小さい値となった。これは、TEM 観察から推測された値が「均一に分布している」という仮定の下で計算されているため、過大評価されている可能性がある。しかし純水中と NaCl 水溶液中とでの数密度の違いは、定性的ではあるが、TEM 観察の結果と一致した。そのため、NaCl が水溶液中での MNB の安定化に何らかの影響を及ぼしていると考えerことは妥当である。

本研究では、TEM を用いて直接 NB の存在を示しているため、これまでの研究より直接的にその存在を示しており、従来のマクロスコピックな測定で得られていたデータが NB 由来のものであることを裏付けたことになる。

II. NB の物性を測定する研究: ラマン分光法を用いた気泡内圧を実測する手法の開発

NB の内圧は、気泡の安定性や水溶液中での気体濃度を求めるにも重要な物性であり、その実測値を測定することは重要である。しか

しこれまで NB の内圧を実測する手法が確立されておらず、ガス-水界面張力とヤング-ラプラスの関係から推測されていることが多かった。本研究では、Raman 分光法を用いてメタン NB の内圧を測定する手法を検討した。気体状態のメタン分子の C-H 伸縮振動モードのピーク波数が、圧力によりシフトする⁷⁾ことを利用した。

メタン NB 試料は、メタンハイドレートを純水中に投入して溶解させることで得た(作成法は、特許出願準備中)。その試料を北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの顕微ラマンマイクロスコプシステム(レニショー社製 inVia Reflex)の溶液測定システムと、532nm, 100mW の半導体レーザー励起光を用い Raman 散乱光を 1800 mm^{-1} のグレーティングで分光し CCD にて計測した。空間分解能は直径数十 μm で、波数分解能は約 1 cm^{-1} であった。

メタン NB 含有水の Raman 測定を行った結果、メタンガスからの C-H 伸縮振動モードのピーク波数が大気圧下の 2917.6 cm^{-1} から 1.4 cm^{-1} だけ低波数側にシフトした(図 6)。このシフトは溶解前のメタンハイドレート中のメタン分子 ($2905, 2915 \text{ cm}^{-1}$)^{8,9)}、および水中に溶存しているメタン分子からの信号 (2910 cm^{-1})¹⁰⁾とは明らかに異なることがわかった。したがってこの信号は、水中に存在するメタン NB 中のメタン分子からの信号であると結論付けられる。文献⁷⁾による C-H 伸縮振動モードのピーク波数のシフトデータと比較した結果、メタン NB の内圧は約 7MPa であると計測された。この値は、本計測を行った温度 292.2K でのメタンハイドレートの解離圧(21.3 MPa: 文献¹¹⁾より計算)より十分低い値である。

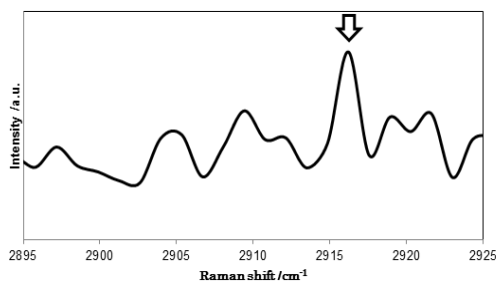


図 6: メタン NB の C-H 伸縮振動モード Raman スペクトル

気泡半径 r の内圧 P は、ヤング-ラプラスの関係式より、以下の式で表される¹²⁾。

$$P = P_1 + 2\sigma/r \quad (1)$$

ここで P_1 は液体の圧力、 σ は界面張力を表す。 $P - P_1 = 7 \text{ MPa}$ となる気泡径を、水の表面張力(メタンではなく空気との界面張力: $\sigma = 72 \text{ mN/m}$)を代入して見積もってみると、気泡径は約 40 nm となる。この大きさは、1 で得られた平均径より 1 桁小さい値であるが、TEM で観察されている大きさの NB である。従って Raman 分光法で計測し推算されたメタン NB

の内圧値は、NB 含有水中に含まれる大きさ分布を持つ NB の平均の気泡内圧であると考えられる。なお気泡内圧に関しては、(1)式で表されるものと異なる可能性が分子動力学シミュレーションにより示されている¹³⁾。計算結果から(1)式の各パラメータの r 依存性を見積もったところ、 P_i , σ は r に依存せず一定で、 P_i が r とともに変化しているとした。気泡内圧は NB による気体の溶解促進効果を検討する際に重要なパラメータなので、今後実測技術の開発が求められるだろう。

III. 結果の総括と NB 安定化技術の提案：

本項ではこれまで得られた結果をまとめ、水溶液中で NB が安定に存在できるメカニズムについて考察する。NB 含有水溶液のミクロ・マクロ計測より、水溶液中では NB が少なくとも数日間は安定して存在していることを実証した。この時、同じ気泡が数日間存在し続けるのか、連続的に気泡は変化しているが定常状態になっているのかの区別は難しい。しかし NB の数密度が徐々に減少していることを考慮すると、後者である可能性が高いと考えられる。定常状態になっているなら、気泡内外でガス分子濃度が平衡していると考えられるので、安定性を決める主要因は水溶液中のガス分子濃度、気泡から水溶液中への気体分子の輸送過程、の2つが考えられる。以下で、それぞれについて考察する。

溶液中のガス分子濃度 (diffusive shielding): ガス分子の供給源 (Source) は NB であり、消費源 (Sink) は大気中への放出であると考えられる。また飽和濃度は大気圧下での水溶液の温度、および NB 内圧から求められるだろう。本研究で気泡内圧が Raman 分光で 7MPa 程度と実測できたことから、その変化は比較的ゆっくりであると考えられる。最近のシミュレーション研究^{14,15)}によると、水溶液中のガス分子濃度により気泡寿命が決まり、NB の濃度が高ければ寿命が長いことがわかった。本研究の気泡濃度はこのシミュレーションで示されたものより小さいが、水溶液中の気泡濃度が気泡寿命を決める主要因の一つであることがわかった。

気泡径の変化速度を律速しているのが Sink 側であると考え、NB を安定に保存するには閉鎖系で気・液界面をできるだけ小さく保つということが考えられる。具体的には密封容器中に水溶液を満たし、ヘッドガスをなるべく少なくすると良いだろう。NB を生物育成系に適応する場合などにはこうした「保存」は適当ではないので、Source を確保して適応系で定常状態を保つようにする必要があろう。

気・液界面でのガス分子輸送 (ionic shielding): 計算から予測される安定的に気泡が存続できる気泡量より低濃度の場合や開放系での NB の安定性を決めるのは、NB から

水溶液中への気体分子の輸送過程であると考えられる。

純水中と NaCl 水溶液中での NB の存在確率の時間変化を比較した結果、少量の NaCl が存在している状態の方が安定して存在していることが示唆された。生成後 1 週間程度でサンプリングした NB の周辺には、十数 nm の厚さの層が観測されることが多かった。レプリカであるためそれが何であるかを分析することができないが、純水系ではあまり観察されなかったことを考えると、NaCl に由来する不純物が NB 周辺に集積していることが考えられる。この集積層が気泡から水溶液中への気体分子の輸送過程を律速している可能性がある。溶質成分が気泡の安定性を高めているとする主張は、界面活性剤を添加した系で不純物が気泡を殻状に覆っていることを凍結切断レプリカ観測で明らかにし、半年以上気泡が安定に存在しているとしたものがある³⁾。一方 Ohgaki et al.¹⁶⁾ は、気泡周辺に構造化した水の層ができて、気体拡散を抑制していると考えている。こうした溶質成分の気泡上への集積による気体輸送過程の抑制については、現状明確な証拠が示されていないが¹⁷⁾、MNB の生体への影響に関する研究でも注目されている。

ただし本研究では NaCl 濃度がある程度高くなると NB は消滅しやすくなることがわかった。NB の周辺に集積している物質は NaCl 由来のものであると考え、溶質濃度が高くなると NB のポテンシャルを中和してしまい、気泡同士の合着を抑制できなくなって気泡が大きくなって浮上消滅してしまうものと考えた。NaCl の気泡表面上での働きについては本研究の結果だけでは明確にはできなかったが、電解質不純物を多少含有する方が NB の安定性が増すという知見は新しく、今後不純物の種類や気体の種類などの関係を調べることで、そのメカニズムを明らかにすることができるだろう。

<参考文献>

- 1) S. Oshita & T. Uchida: Basic characterization of nanobubbles and its potential applications, in "Bio- Nanotechnology: A Revolution in Biomedical Sciences, & Human Health (eds. by D. Bagchi, M. Bagchi, H. Moriyama, F. Shahidi)", Chap. 29, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 506-516, 2013.
- 2) S. Ljunggren & J.C. Eriksson: The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction, *Colloids Surf. A*, 129-130, 151-155, 1997.
- 3) E. Dressaire, R. Bee, A. Lips, H.A. Stone: Interfacial polygonal nanopatterning of stable microbubbles, *Science*, 320, 1198-1201, 2008.
- 4) Y. Joden, N. Ohtsubo, N.Q. Khanh, K. Ohgaki, A. Tsuji, T. Nakagawa: Liquefaction of SF₆ in nanobubble solution under

- atmospheric condition. PCI2010 (eds. Y. Furukawa, G. Sazaki, T. Uchida, N. Watanabe), Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 9-11, 2011.
- 5) F.Y. Ushikubo, T. Furukawa, R. Nakagawa, M. Enari, Y. Makino, Y. Kawagoe, T. Shiina, S. Oshita: Evidence of the existence and the stability of nanobubbles in water, *Colloids Surf. A*, 361, 31-37, 2010
 - 6) 江成雅俊: マイクロ・ナノバブルを含有する水とイオン養液の特性に関する基礎研究, 東大農修士論文, pp. 106, 2012.
 - 7) F. Lin, A.K. Sum, R.J. Bodnar: Correlation of methane Raman ν_1 band position with fluid density and interactions at the molecular level, *J. Raman Spectro.*, 38, 1510-1515, 2007.
 - 8) A.K. Sum, R.C. Burruss, E.D. Sloan Jr.: Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101, 7371-7377, 1997.
 - 9) T. Uchida, T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, R. Matsumoto: Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. *AIChE J.*, 45, 2641-2645, 1999.
 - 10) T. Uchida, R. Okabe, K. Gohara, S. Mae, Y. Seo, H. Lee, S. Takeya, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita: Raman spectroscopic observations of methane-hydrate formation and hydrophobic hydration around methane molecules in solution. *Can. J. Phys.*, 81, 359-366, 2003.
 - 11) E.D. Sloan & C.A. Koh: Clathrate hydrates of natural gases (3rd ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 721, 2008.
 - 12) M. Takahashi, T. Kawamura, Y. Yamamoto, H. Ohnari, S. Himuro, H. Shakutui: Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation. *J. Phys. Chem. B*, 107, 2171-2173, 2003.
 - 13) M. Matsumoto, K. Tanaka: Nano bubble-size dependence of surface tension and inside pressure. *Fluid Dynamic Res.*, 40, 546-553, 2008.
 - 14) J.H. Weijs, J.R.T. Seddon, D. Lohse: Diffusive shielding stabilizes bulk nanobubble clusters, *ChemPhysChem*, 13, 2197-2204, 2012.
 - 15) J.R.T. Seddon, D. Lohse, W.A. Ducker, V.S.J. Craig: A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk, *ChemPhysChem*, 13, 2179-2187, 2012.
 - 16) K. Ohgaki, N.Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, T. Nakagawa: Physicochemical approach to nanobubble solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 65, 1296-1300, 2010.
 - 17) P. Ball: Nanobubbles are not a superficial matter, *ChemPhysChem*, 13, 2173-2177, 2012.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

S. Oshita, T. Uchida, Basic Characterization of Nanobubbles and Its Potential Applications, in "Bio-Nanotechnology: A Revolution in Biomedical Sciences, & Human Health (Eds. by D. Bagchi, M. Bagchi, H. Moriyama, F. Shahidi)", Chapter 29, 査読無, John Wiley & Sons, Ltd., 506-516, 2013.

〔学会発表〕(計4件)

内田努、山崎憲慈、郷原一寿、「ガスハイドレート溶解時のナノバブル生成と再結晶化過程におけるメモリー効果」, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会「結晶の成長と溶解における界面・ナノ現象」幕張(幕張メッセ), 2015.5.27 (招待講演)
 内田努、大下誠一、大森正之、「ファインバブルの TEM 観察」, H2O を科学する・2014, 札幌(北大低温研), 2015.1.13.
 大森正之、上村信二、春田香澄、竹山春子、内田努、「ナノバブル水の簡易製法とその性質の検討」, H2O を科学する・2014, 札幌(北大低温研), 2015.1.13.
 内田努、大下誠一、大森正之、「電子顕微鏡観察によるマイクロ・ナノバブルの汚水浄化作用の観察」, 第 62 回高分子討論会シンポジウム「大気・水・土壌等の改質と浄化に活躍する高分子・水・界面の科学」, 金沢(金沢大), 2013.9.11.

〔図書〕(計1件)

一般社団法人日本エネルギー学会天然ガス部会資源分科会 CBM・SG 研究会 GH 研究会、『非在来型天然ガスのすべて エネルギー資源の新たな主役(コールベッドメタン・シェールガス・メタンハイドレート)』, 日本工業出版(東京), pp.270, 2014. (ISBN: 978-4-8190-2608-6)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

内田 努 (UCHIDA, Tsutomu)
 北海道大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 70356575