

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1912116F

BL番号：BL07

(様式第5号)

## X線CTを用いたガスハイドレートの低温観察手法の開発 Development of X-ray CT measurement method of gas hydrates under low-temperature conditions

竹谷敏・米山明男  
Satoshi Takeya, Akio Yoneyama

産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要

X線CTは、X線が物質を透過する際のX線吸収率の違いをコントラストとして、物質の内部構造を三次元画像にする方法である。構成元素が軽い元素であるほどX線の吸収差は小さくなるため、軽元素（例えば、水素、炭素、酸素等）で構成される軽い物質では吸収コントラストは低下してしまうといった問題がある。しかし、放射光を線源とする単色X線CT計測系では、低エネルギーの単色X線を用いることができ、軽元素材料の可視化実験には有効である。本研究で対象とするガスハイドレートは、水分子とガス（メタンや炭酸ガス等）とで構成される氷状の結晶で、密度も氷や水と同程度の軽元素材料の一種といえる。また、一般にガスハイドレートの測定は、大気圧条件下では $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 以下の低温条件下での測定が必要となる。本実験課題では、放射光X線CTを用いて、ガスハイドレート試料中の空隙等の微細（数 $\mu\text{m}$ 程度）な構造観察が行えるよう、同システムの測定方法の最適化を目指している。今回の実験においては、凍結試料の予備測定として、試料温度 $-100^{\circ}\text{C}$ 以下でのアイスクリーム、クリプトン(Kr)ハイドレートの測定に成功した。

X-ray CT is a method to create a three-dimensional image of a material's internal structure by using the difference in X-ray absorption ratios when X-rays pass through the material. The lighter the constituent elements, the smaller the X-ray absorption difference, and the lighter the elements (e.g., hydrogen, carbon, oxygen, etc.), the lower the absorption contrast. However, the low energy mono-energetic X-ray CT system using synchrotron radiation can be used for visualization experiments of light-element materials. The gas hydrate is an ice-like crystal composed of water molecules and gas (methane, carbon dioxide, etc.), and is a kind of light-element material with the same density as ice and water. In addition, the measurement of gas hydrates generally needs to be carried out at low temperatures below  $-50$  to  $-100^{\circ}\text{C}$  under atmospheric pressure conditions. In this experiment, we are aiming to optimize the measurement method of the system so that we can observe microstructures such as voids in gas hydrate samples using synchrotron X-ray CT. In the present experiment, ice cream and krypton (Kr) hydrate were successfully measured at sample temperatures below  $-100^{\circ}\text{C}$  as preliminary measurements.

## 2. 背景と目的

ガスハイドレートは、結晶体積の 100-170 倍ものメタンガス等を包接する氷状の物質である。一般に低温高圧（～数 MPa）条件下に存在し、地球上では海洋海底などに存在することが知られている。天然ガスハイドレート（もしくはメタンハイドレート）は、新たな天然ガス資源として期待されている。また、二酸化炭素や水素、オゾンなど、様々なガス貯蔵を可能にする新規物質としてのガスハイドレート利用も検討されている。氷点下温度においては、不安定な相平衡条件下であっても、ガスハイドレート粒子（～mm）の分解反応は途中で収まり、数か月以上もガスハイドレートが保存されることが知られている。この現象を利用し、ガスハイドレートを貯蔵媒体として用いる様々なガスの貯蔵技術の開発が検討されている。以上のような観点から、ガスハイドレートの分解機構の理解が求められている。

－80℃以下の温度であれば、メタンハイドレート等の多くのガスハイドレートを大気圧下の乾燥窒素ガス雰囲気下において、安定な状態で測定することができる。本実験課題においては、放射光 X 線 CT を用いて、ガスハイドレートの可視化を可能にすることを最初の目的とし、－100℃程度以下温度から室温までの温度範囲で測定可能な、低温型 X 線 CT システムの確立を目指す。

## 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本課題では、クライオ装置を用いての測定を行う。X線吸収率の小さいガスハイドレートを対象とするため、X線のエネルギーは、試料の吸収コントラストを向上させるために10 keV～25 keV程度のエネルギーの単色X線で、X線CT測定により非破壊三次元観察を行う（図1）。

具体的には、試料位置決め・回転機構、画像検出器、試料冷却用から主に構成される。試料は基礎から独立した位置決め機構により、上述の光路に設置する。3次元測定は、試料をX線に対して回転して行う（図2）。温度制御には冷却窒素ガスを用い、－120℃～室温で温度制御が可能で、PID制御により温度精度は±1℃を目指す。排出される窒素ガス量は10L/min程度であり、吸引排気機構を設けることにより、ハッチ内へ排出することなくハッチ外に排出する機構を設けるとともに、ハッチ内の酸素濃度計での安全管理を行う。

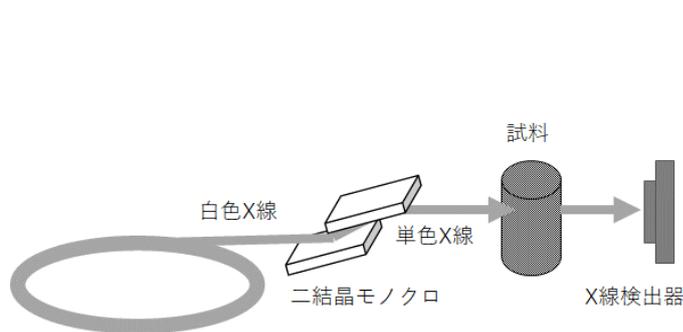


図1 単色 X 線 X 線 CT の計測系

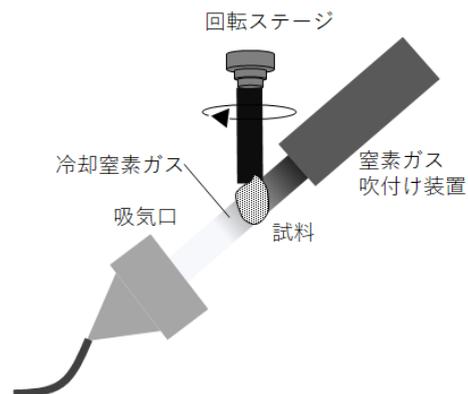


図2 試料冷却部

## 4. 実験結果と考察

図1に示す単色 X 線 CT 計測系に対し、図2に示すような試料冷却システムを構築した。図3に示すのは立ち上げた試料冷却システムで、同システムにより－100℃以下に冷却した条件下での凍結試料の試料保持と回転を可能にした。

今回の実験においては、同システムを用いて試料を－100℃以下の温度に冷却した状態で、凍結試料の予備測定として直径 8 mm のポリプロピレン (PP) 容器中のアイスクリームの測定を行った。測定は、エネルギー15keVの単色 X 線を用い、露光時間 1 秒で投影数 500 回の測定を行った。

図4(a)に、得られたアイスクリームの断面像を示す。図中で、PP 容器と試料の間の隙間は黒色で表されており、アイスクリーム内部にも、均一に数 10 μm サイズの空隙が分布していることが分かる。また、アイスクリームの部分においても、薄灰色の部分と濃灰色の部分とが混在しており、氷の部分と乳脂肪分との混合状態が可視化されている。今後、今回の測定よりも高空間分解な測定や長時間測定など、測定条件の最適化により、より詳細な構造の解析が期待される。

図4(b)に、クリプトン(Kr)ハイドレートの断面像を示す。図中で、黒い部分が低密度の部分で、白い部分が高密度の部分である。ガスハイドレート構造中にゲストとして取り込まれている Kr は、X 線の X 線の吸収が大きいいため、造影剤としても使用されている。今回の測定では、試料中で黒い部分が氷、吸収の大きい白い部分が Kr ハイドレートである。

以上のように、今回の測定で、試料温度－100℃以下での測定が可能となった。

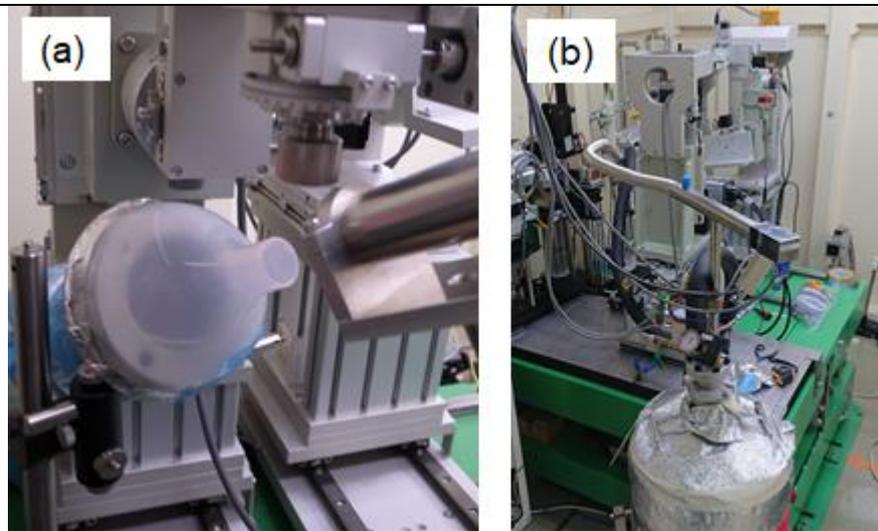


図3 試料冷却システム  
(a) 試料冷却部、(b)全体像

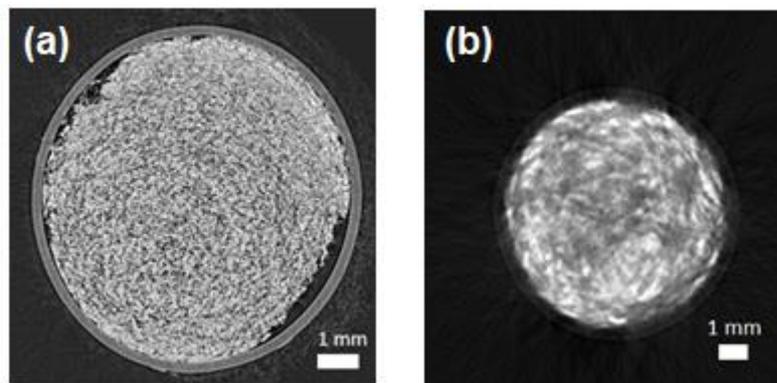


図4 測定結果  
(a)アイスクリームの断面像、(b) Kr ハイドレートの断面像

## 5. 今後の課題

今後の課題としては、 $-100^{\circ}\text{C}$ から室温までの温度領域で、正確に温度制御した状態での測定を可能にする必要がある。これを可能にすることにより、温度変化による物質やデバイスの機能発現状態での非破壊可視化や機能劣化過程の可視化などにより、それらの性能向上に貢献できるようになると期待される。

## 6. 参考文献

- 1) “Diffraction-enhanced X-ray imaging under low-temperature conditions – Non-destructive observations of clathrate gas hydrates –”, S. Takeya, et al, *J. Synchrotron Radiat.*, 19, pp.1038–1042, 2012.
- 2) “Non-destructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast X-ray imaging” S. Takeya, et al., *J. Phys. Chem. C*, 115, pp.16193-16199, 2011.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)  
ガスハイドレート、氷、温度制御 X 線 CT

## 9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期： 2021年 3月)