

(様式第5号)

## 吸収コントラスト X 線 CT を用いたガスハイドレートの可視化 Visualization of gas hydrates using absorption-contrast X-ray CT

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),  
SAGA Light Source

- ※ 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、結晶内には大量のガスを包摂している。しかし、ガスハイドレートの密度は氷や水と同程度で、軽元素材料の一種といえる。ガスハイドレートは、大気圧条件下では一般に低温条件下でのみ安定なため、低温測定技術の確立と、水・氷との密度差が僅かなガスハイドレートとの識別が行えるよう、X 線 CT に用いる X 線エネルギーの最適化が必要である。

今回の測定では、X 線エネルギーの最適化を目指した測定を実施した。

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. The measurement of gas hydrates generally needs to be carried out at low temperatures under atmospheric pressure conditions. In addition, it is necessary to optimize the X-ray energy used in X-ray CT to distinguish gas hydrate from water/ice, which has a small density difference.

In this experiment, we aim to optimize the X-ray energy used to distinguish between water/ice and gas hydrates with small density differences.

## 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。その他、臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)をゲストとするハイドレートは、0°C以上の温度（20～30°C）で融解することから、蓄冷熱材料としての利用も期待されている。このような各種ハイドレートの測定のため、冷却温度条件下でのガスハイドレートの非破壊可視化技術の確立が重要である。

メタンハイドレート等の多くのガスハイドレートに関し、大気圧下では - 50～ - 100°C程度以下の温度であれば、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。また一方で、ガスハイドレートは水分子で結晶の骨格構造が形成されているため、X線透過率の差（吸収コントラスト）により、氷や水とガスハイドレートとを識別することは容易ではない。

本実験課題においては、放射光単色 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、低温型 X 線 CT システムの確立と、これら軽元素で構成される物質を高コントラストに識別可能な X 線エネルギーの選定を実施する。

## 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本課題では、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、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測定による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、- 150°C～室温で温度制御が可能で、PID制御により温度精度は±1°C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。

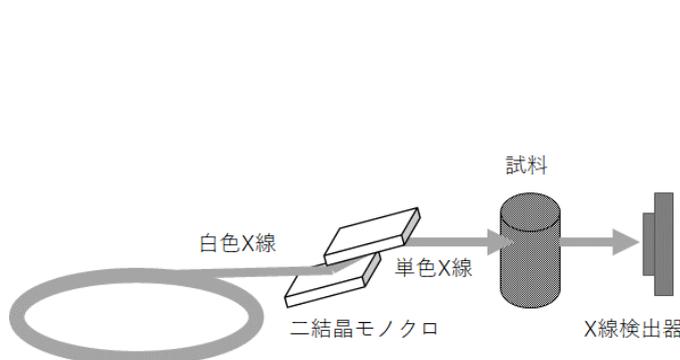


図1 単色 X 線 CT の計測系

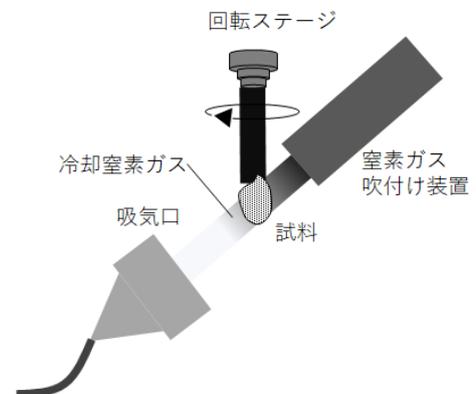


図2 試料冷却部

## 4. 実験結果と考察

今回の実験においては、上記システムを用いての吸収コントラストの X 線エネルギー依存性の検証を目的に、標準試料の測定として、ポリプロピレン (PP) 容器中の臭化ナトリウム(NaBr)水溶液 (10 wt%, 1wt%)、および水中の PP など各種樹脂ビーズの測定を行った。測定は、エネルギー10~25 keVの単色 X 線を用い、露光時間 1 秒での測定を行った。

図3に、得られた臭化ナトリウム水溶液の断面像を示す。図で、臭素の吸収端(13.47 keV)のエネルギーの前後で、X線透過率が大きく変化していることが分かる。

また、水中に挿入した樹脂 (PP、ポリエチレン、ビニル、アクリル) ビーズに関しても同様の測定を行い、樹脂と水の部分との混合状態が可視化され、画像コントラストの X 線エネルギー依存性の定

量評価を行った。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、さらなる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。

以上の結果をもとに、試料の吸収コントラストの実測に基づく定量評価と、理論計算との比較を行った。

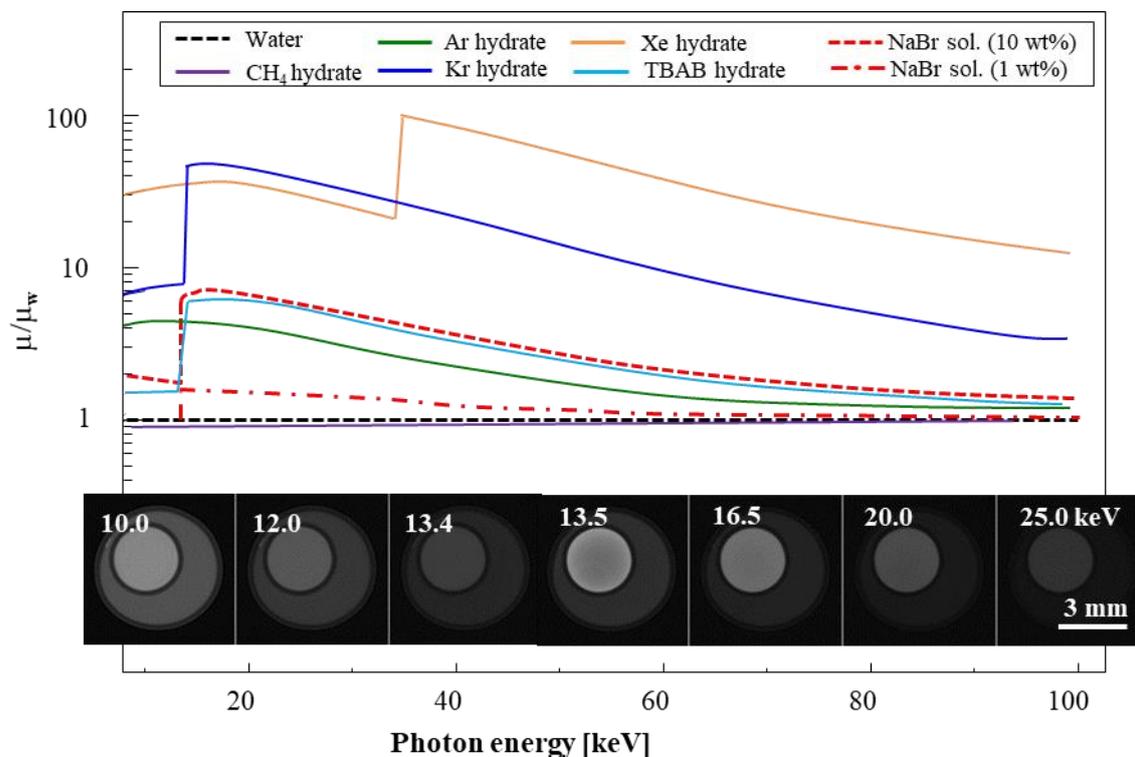


図3 各種ハイドレートおよび NaBr 水溶液の計算値( $\mu$ )と水( $\mu_w$ )の線吸収係数の X 線エネルギー依存性

図中の X 線 CT 像は、NaBr 水溶液 1 wt% (外側) と 10 wt% (内側) の、各 X 線エネルギーでの吸収コントラスト

## 5. 今後の課題

- 100°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)

- 1) “X-Ray attenuation and image contrast in the X-ray computed tomography of clathrate hydrates depending on guest species” S. Takeya et al., *Phys Chem Chem Phys* (in press)

## 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： 2020年 12月）