



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：2104030F

BL番号：BL07

(様式第5号)

ガスハイドレートのX線吸収コントラストの エネルギー依存性測定

Energy dependence measurement of X-ray absorption contrast of gas hydrates

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

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る氷状の結晶である。例えば、メタンハイドレートは結晶内に大量のメタンを取り込んでいる。しかし、水の結晶である氷のX線吸収係数との差は極僅かで、吸収コントラストX線CTでは、ガスハイドレートと氷とを識別することは困難であった。

本研究では、ガスハイドレートが安定な低温下において、メタンハイドレート、炭酸ガスハイドレート、THFハイドレート等、結晶内に包接するゲストの異なる各種ガスハイドレート試料のX線CT測定を行った。各ハイドレートのX線エネルギー変化に伴うX線CT画像から、吸収コントラストの比較を行った。さらに、X線の吸収率のX線エネルギー変化の測定値と、結晶構造に基づく理論値との比較検討を行った。今後は、各種ガスハイドレートのゲスト種に応じた、高コントラスト測定に最適なX線エネルギーの探索を目指している。

Gas hydrate is an ice-like crystal whose crystal structure is composed of water molecules. Methane hydrate contains a large amount of methane in host water framework of the crystal. However, the difference between the absorption coefficient of methane hydrate and that of ice is very small, and it has been difficult to distinguish gas hydrate from ice by absorption contrast X-ray CT.

In this study, X-ray CT measurements of various gas hydrate samples with different guests encapsulated in the crystals, such as methane hydrate, carbon dioxide hydrate, and THF hydrate, were carried out at low temperatures and atmospheric pressure where gas hydrates are stable. The change in absorption contrast was determined from the X-ray CT images of each hydrate with the change in X-ray energy. In addition, the measured X-ray absorption contrast with X-ray energy variation was compared with the theoretical value based on the crystal structure. In the future, we aim to search for the optimal X-ray energy for high contrast measurement according to the guest species of various gas hydrates.

2. 背景と目的

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る氷状の結晶で(図1)、例えば、メタンハイドレートはゲストとしてメタン分子を結晶中に取り込む包摂化合物である。計算から得られるメタンハイドレートのX線吸収率は、氷の吸収係数との差は極僅かで、これらの識別は非常に困難である。このため、吸収コントラストX線CTでは、ガスハイドレートと氷とを識別することは困難であった。従来は、メタンハイドレートが液体の水と共存する状態で、MRI法を用いた可視化実験がほとんどであった。

一方、X線に対する吸収効果の大きなゲストを含むガスハイドレートでは、吸収コントラストX線CTでの可視化も可能であると考えられる。しかし、これまでの研究においては、ガスハイドレートのX線吸収率のエネルギー依存性や、ゲスト種依存性などに関する研究は、ほとんど行われてこなかった。

本研究で目的とする、ガスハイドレートのX線吸収率のエネルギー依存性の研究は、これまでほとんど行われていない。ゲスト分子の種類とX線エネルギーとの相関を明らかにすることは、初めての研究例となる。

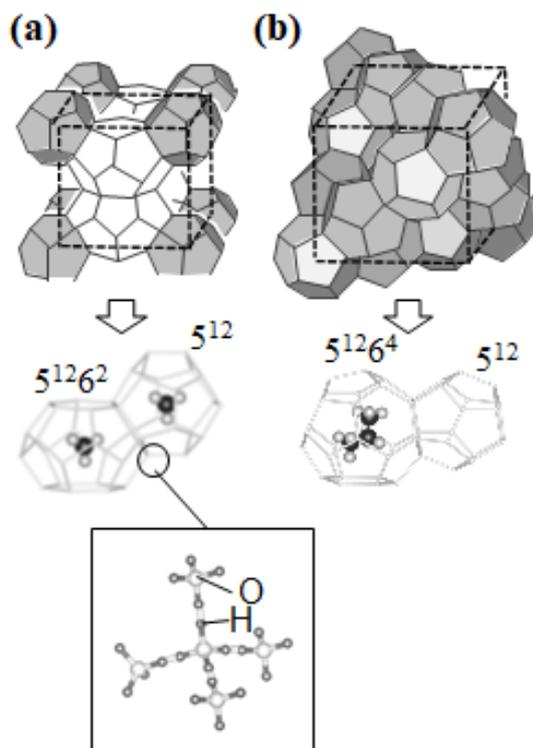


図1 ガスハイドレートの結晶構造およびケージ構造
(a) I型、(b) II型

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ガスハイドレートが安定な低温 (-100℃以下)・大気圧下において、メタンハイドレート (I型構造)、炭酸ガスハイドレート (I型構造)、THFハイドレート (II型構造) 等、結晶内に包接するゲストの異なる各種ガスハイドレート試料の吸収コントラストX線CT測定を行った。各ガスハイドレートのX線エネルギー変化に伴うX線CT画像から、吸収コントラストの変化を測定した。本課題では、8 keV~30 keV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った(図2)。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、低エネルギーの単色X線を用いることにより、試料の吸収コントラスト向上を目指した。

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った。試料の冷却と温度制御には、冷却窒素ガスの吹き付けによる方法を用い、PID制御により123 ±1Kの条件下で測定を行った。

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、標準試料として単結晶氷を用いた。エネルギー8 keV~30 keVの単色X線を用い、X線CT測定を行った。

今回の測定で用いた、X線CTの光学系内に設置した冷却システムを、図3に示す。測定では、試料を垂直に自立するような配置と

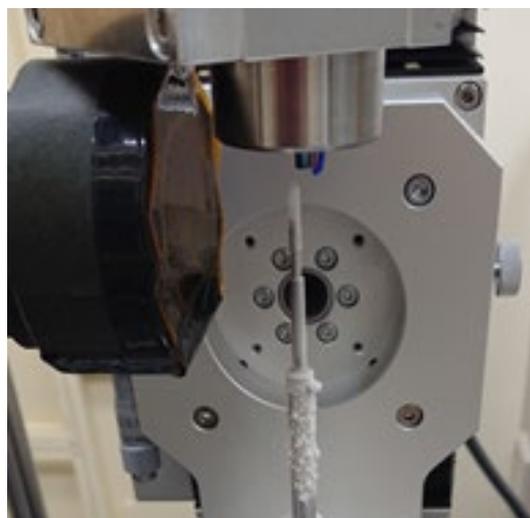


図3 試料冷却部

した。

図4に、一例として12 keVの単色X線で測定したガスハイドレート試料の縦断面図（氷、メタンハイドレート、THFハイドレート）を示す。X線CT画像のグレースケールコントラストから、これら試料のコントラストには、極僅かな差が有ることが示されたが、その差は非常に小さかった。同画像には、わずかではあるが高次光による透過光の影響も含まれていることが分かった。このため、より高コントラストの画像取得のためには、高次光を完全に除去した測定が必要であることが示された。一方で、空間分解能としては、低温環境下であっても、 $10\mu\text{m}$ 程度の測定が可能となっている。

5. 今後の課題

これまでの一連の放射光利用実験により、123 Kでの低温域での試料の温度制御下でのX線CT測定は確立されている。また、高コントラスト測定の妨げとなる測定中の結露防止対策も、ほぼ問題解決している。

今後は、高次光に対する対応や、窒素ガス吹付け状態での試料の振動の防止対策などの実現により、高コントラストな、ガスハイドレートの吸収コントラストX線CT測定の実現が期待される。

6. 参考文献

1) “Application of X-Ray Computed Tomography Technology in Gas Hydrate” S. Ma et al., *Energy Technol.* 2019, 1800699.

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 CT observation and characterization of water transformation in heavy objects” S. Takeya et al., *Phys Chem Chem Phys*, (2020), 22, 3446.

2) “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*, (2020), 22, 27658.

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： 2022年 6月）

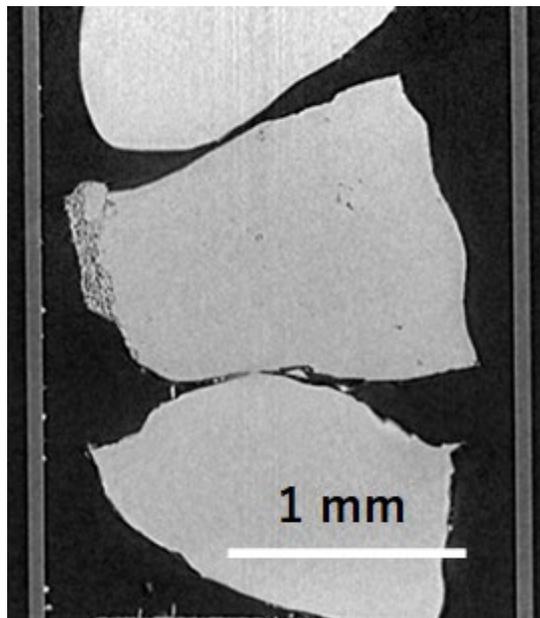


図4 12 keVの単色光を用いての測定結果
ポリプロピレン容器内のガスハイドレート
上から順に、氷、メタンハイドレート、THFハ
イドレート