

(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 (2)

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、水分子が骨格構造(ホスト)を形成する氷状の結晶で、例えばメタン(CH_4)ハイドレートは、結晶内にメタンをゲストとして取り込んだ包摂水和物結晶($\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$)である。ガスハイドレート結晶はいずれのゲストの場合でも、氷もしくは水と同程度の密度で、また水や氷と同程度にX線を吸収する。本研究では、ガスハイドレートが大気圧下でも安定な低温条件下において、 CH_4 ハイドレート、炭酸ガス(CO_2)ハイドレート、テトラヒドロフラン(THF)ハイドレートなど、異なるゲストのガスハイドレート試料に関するX線CT測定を行った。各ガスハイドレートのX線CT画像の吸収コントラストの比較を実施するとともに、異なるX線エネルギーでのコントラストの変化について調べたガスハイドレート試料に関する単色X線CT測定により、X線吸収率のX線エネルギーの変化との相関の測定と、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 hydrates are ice-like crystals that form a crystal structure (host) with water molecules. Methane (CH_4) hydrate, for example, is an inclusion hydrate crystal with a large amount of CH_4 incorporated into the crystal as a guest. Gas hydrate crystals absorb X-rays to the same extent as water or ice at the same density as ice or water for both guest molecules. In this study, X-ray CT measurements on gas hydrate samples of different guests, such as methane hydrate, carbon dioxide hydrate, and THF hydrate, were performed under low-temperature conditions where gas hydrates are stable even under atmospheric pressure. Comparison of the absorption contrast of the X-ray CT images of each gas hydrate was performed and the change in contrast at different X-ray energies was investigated. X-ray CT measurements on gas hydrate samples were used to compare the measured X-ray energy changes in X-ray absorptivity with theoretical values based on the crystal structure. In the future, we aim to search for the optimum X-ray energy for high-contrast measurement according to the guest species of various gas hydrates.

2. 背景と目的

図1に、水の密度の温度変化を示す。また、氷およびTHF(C_4H_8O)ハイドレート($C_4H_8O \cdot 17H_2O$)の結晶構造データをもとに、計算で求めた結晶密度の温度変化をこの図に示す。結晶の密度は厳密に求めることができるため、測定対象物質のX線の線吸収係数を容易に算出することが可能である。また、ガスハイドレートでは、ゲスト種を変えることにより、結晶密度やX線吸収率も変えることができる。このため、ガスハイドレートのX線のエネルギーに依存した画像コントラストを求めることは、ガスハイドレートの材料科学的な観点(エネルギー資源、ガス貯蔵媒体等)としてのニーズ以外にも、放射光を用いた単色X線CT測定で得られる画像コントラストの評価に有効である。

今回の測定では、ガスハイドレートが安定な低温(-100°C以下)・大気圧下において、 CH_4 ハイドレート、 CO_2 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ガスハイドレート試料(2mm程度以下)のX線CT測定を行った。各種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。さらに、各種ガスハイドレートのゲスト種に応じたX線の吸収率変化についての検討を行った。

本研究で開発中の温度制御型X線CT法により、吸収コントラストX線CT測定によるガスハイドレートの可視化測定の可能性を模索する。この方法論の確立により、ガスハイドレート中に包接されるガス量の評価技術の確立、さらには、ガスハイドレート中への効率的なガスの貯蔵技術への展開を目指している。

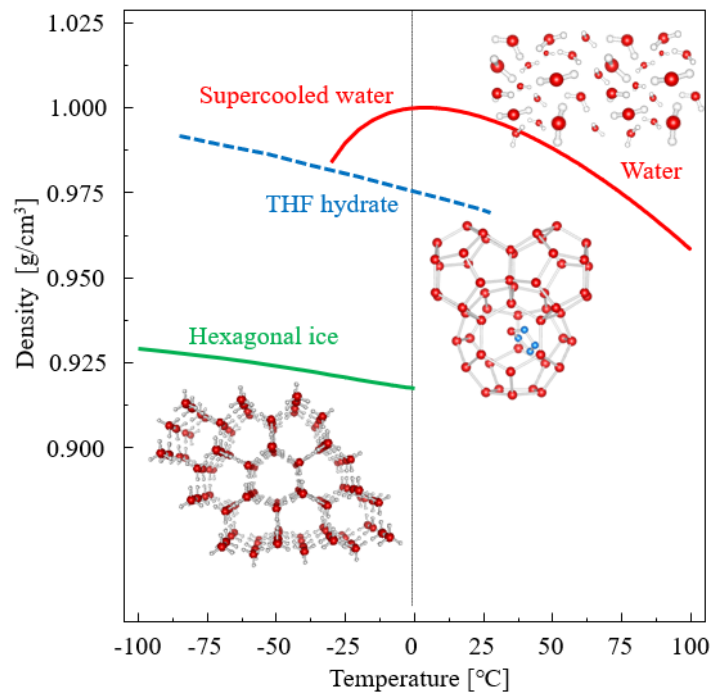


図1 水・氷・THFハイドレートの密度および結晶構造

3. 実験内容

ガスハイドレートが安定な低温(-100°C以下)・大気圧下において、 CH_4 ハイドレート、 CO_2 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~20 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

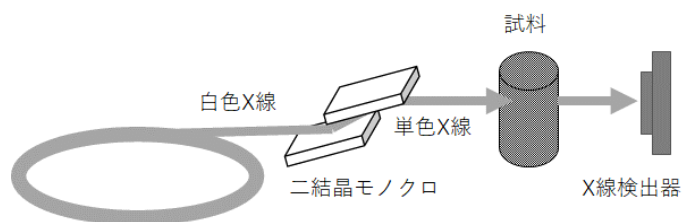


図2 単色X線CTの計測系

による方法を用い、PID制御により $123 \pm 1\text{K}$ 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~20 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した。

図4に、一例として10 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、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僅かな差があることが示された。コントラストの濃淡関係は、結晶構造に基づく理論計算の結果と一致するものであった。

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、ほぼ確立されてきている。しかし、吹付けガスの影響等により、測定中の極僅かな振動等の影響が残っているようで、今後のより高感度な測定のため、さらなる改善を実施する予定である。

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)

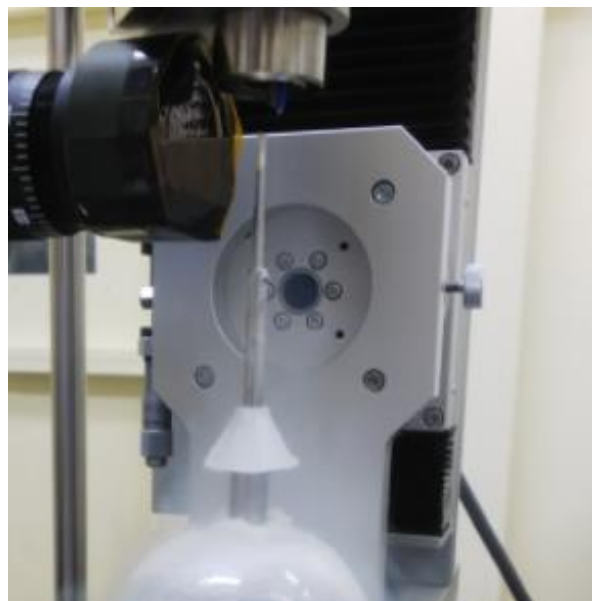


図3 試料および冷却部

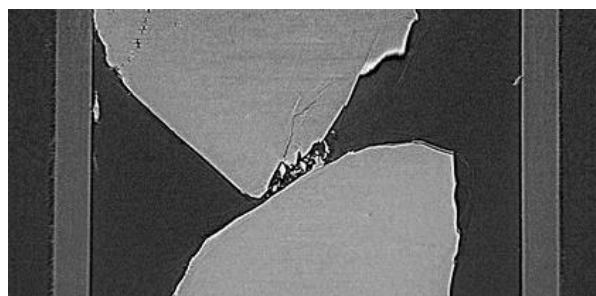


図4 10 keVの単色光を用いての測定結果
ポリプロピレン容器(2mm)内の凍結試料の
断面画像

上側：THFハイドレート、下側：氷