

(様式第5号)

X線CTを用いたガスハイドレートの分解状態の可視化 Visualization of the decomposition state of gas hydrates using 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

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、結晶内にゲスト分子を包摂している。二酸化炭素ハイドレートは、二酸化炭素（CO₂）をゲストとして取り込んだ包摂水和物結晶で、結晶中に体積の100倍以上のCO₂を包摂することから、CO₂の輸送・貯蔵媒体としての利用が期待されている。CO₂ハイドレートの特異性として、氷点下温度では結晶分解が抑制され、非常にゆっくりとしか分解が進まない現象（自己保存）の発現が知られている。この分解メカニズムの理解は、CO₂の貯蔵技術開発するうえで重要である。本研究では、CO₂ハイドレートの昇温にともなう形態変化観察のため、X線CT測定を実施した。数 μm の高い空間分解能で、氷と共存するCO₂ハイドレートの粒子毎の温度変化にともなう形態変化の観察を行うことができた。このような詳細な形態観察の実施は過去に例はなく、氷膜の微細構造の非破壊三次元観察から、CO₂ハイドレートの分解制御に対する氷被膜の役割を明らかにするうえで、重要な知見が期待される。

Gas hydrates are icy crystals in which water molecules form a skeletal structure (host) and encapsulate guest molecules within the crystal. Carbon dioxide (CO₂) hydrates are one of gas hydrate crystals that encapsulate CO₂ as a guest and are expected to be used as a transport and storage medium for CO₂ because they incorporate more than 100 times their volume in the crystal. As a peculiarity of CO₂ hydrates, it is known that crystal decomposition is suppressed at sub-zero temperatures and that decomposition proceeds only very slowly: this phenomenon is known as self-preservation. Understanding this decomposition mechanism is important for the development of CO₂ storage technology. In this study, X-ray CT measurements were performed to observe the morphological changes of carbon dioxide hydrate as it heats up. With a high spatial resolution of several micrometers, we were able to observe the morphological change of each particle of carbon dioxide hydrate coexisting with ice as a result of temperature change. This kind of detailed morphological observation is unprecedented and is expected to provide important insights into the role of the ice film in controlling the decomposition of carbon dioxide hydrate through nondestructive three-dimensional observation of the ice film microstructure.

2. 背景と目的

ガスハイドレートは、結晶体積の 100-170 倍ものガス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。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。このメタンハイドレートの高いガス包蔵性能を活用したメタン貯蔵媒体としての利用や、その他ガスとして、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が検討されている。一方で、永久凍土や海底中の天然ガスハイドレートの分解に起因する、地球温暖化が懸念されている。このように、ガスハイドレートの分解機構の理解や、ゲスト分子の種類に応じたガス包蔵性や構造安定性の理解が求められている。

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。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んでおり、X線に対してのメタンハイドレートと氷の吸収率の差は僅かである。このため、非破壊測定手法（NMR および吸収コントラスト 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(参考文献:1,2)。我々は、九州シンクロトロン光研究センターの放射光を用いた低温型吸収コントラスト X線 CT 測定手法を確立することにより(発表論文:1)、氷と共存する二酸化炭素 (CO₂) ハイドレート (粒径 100 μm 程度) の可視化に、世界で初めて成功した(発表論文:2)。CO₂ ハイドレートは、CO₂ の輸送・貯蔵媒体としての利用が期待されている。さらに、氷点下温度において、その熱力学的安定条件以上の温度 (大気圧、～ -60℃) においても結晶分解が抑制され、非常にゆっくりとしか分解が進まない現象 (自己保存) の発現が知られている。このような背景から、CO₂ ハイドレートの分解過程を非破壊で可視化することは、CO₂ を効率的に安定貯蔵するための技術開発の観点から重要である。

本研究では、高空間分解能でこれらの形態変化の可視化を行うことにより、CO₂ ハイドレートの分解挙動の理解を目的に、X線 CT 測定を実施した。空間分解能数 μm での非破壊観察では、結晶粒子毎の形態変化の観察が可能である。このような詳細な形態観察の実施は過去に例はなく、個々の結晶粒子と共存する氷の微細構造の非破壊三次元観察から、氷がどのようにガスハイドレートの分解を抑制しているかを明らかにするうえで、非常に重要な知見が得られることが期待される。

3. 実験内容

本課題では、-150℃以下の窒素ガス雰囲気下において、試料サイズ2 mm以下のCO₂ハイドレート試料を準備した。この温度条件下では、CO₂ハイドレートは常圧の窒素ガス雰囲気下でも安定に存在可能であるため、微細な整形も可能である。整形した試料を直径2 mmの円筒形試料容器に封入し、X線CT装置に設置した。

X線CT装置は試料位置決め・回転機構、画像検出器、試料冷却用クライオから主に構成される。試料はクライオや検出器とは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。

測定は、Geコンパクト単色器により単色化したエネルギー10 keVの単色X線を用いて行った(図1)。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。

測定に際し、X線CTの光学系内に設置した冷却システムを図1(下図)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。

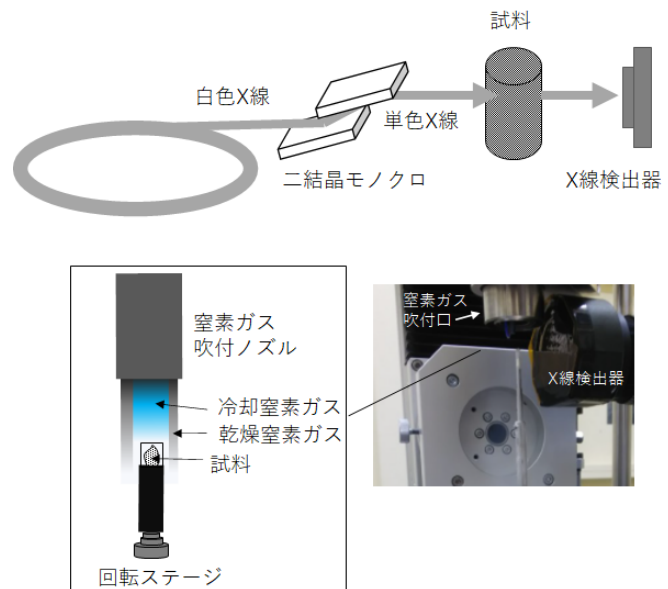


図 1 実験系

上図：単色 X 線 CT の計測系

下図：試料温度制御系

CO₂ハイドレートの分解過程を精密に計測するため、図2に示すように、CO₂ハイドレートが安定な低温条件から昇温し、一定時間の温度保持によりCO₂ハイドレートを分解した。その後、再度-90℃の冷却室素により試料を再度冷却して、安定した状態に戻してCT計測を行った。

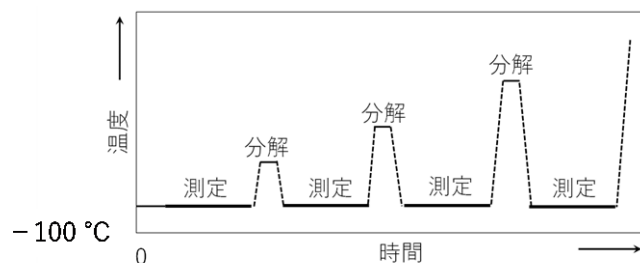


図2 温度変化の履歴イメージ

4. 実験結果と考察

今回の実験においては、上記システムと方法により吸収コントラストX線CT像を測定した。一回の測定時間は、およそ40分であった。

測定の結果、CO₂ハイドレート結晶の100μm程度の大きさの粒子毎の形態変化の観察を実施することができた(図3)。さらに、二酸化炭素ハイドレートの周囲を覆う氷膜の微細構造の非破壊三次元観察もできた。また、大気圧下の平衡温度(～-60℃)以上の温度でも、その内部構造は、本実験の空間分解能ではほとんど変化しなかった。今回の観察結果は、氷膜がどのようにガスハイドレートの分解を抑制しているかを明らかにするうえで、非常に重要な知見と言える。

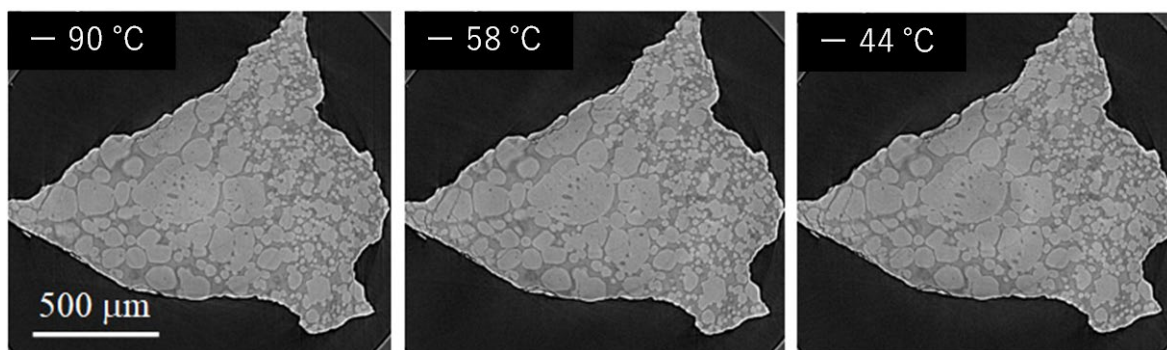


図3 CO₂ハイドレートの昇温後のX線CT測定結果

図中で、薄灰色部は、濃灰色部は氷

6. 参考文献

- 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.

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) “Advanced X-ray imaging at beamline 07 of the SAGA Light Source.” A. Yoneyama, et al., *J. Synchrotron Rad.* (2021), 28, 1966.
- 2) “X-ray Imaging of Clathrate Hydrates as Gas Storage Materials: Absorption Contrast of Low-Density and Low-Absorption Materials Using Energy-Dependent X-ray Computed Tomography” S. Takeya et. al., *Energy Fuels* (2022), 36, 10659.

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)

CO₂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: 2023年8月頃)