

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：2009086F

BL番号：BL07

(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(2) Visualization of gas hydrates using absorption-contrast X-ray CT (2)

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結晶のガスハイドレートなど、水や氷と同等の軽元素材料を対象とする。このため、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、BL07 の光学ハッチ内にて、X 線の単色化には Ge コンパクト単色器を使用、クライオ装置を用いての測定を実施した。

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 targets of our measurements are light-element materials equivalent to water and ice, such as gas hydrate, which is an ice-like crystal composed of water molecules and gas (methane, carbon dioxide, etc.). It is necessary to establish a low-temperature measurement technique and to optimize the X-ray energy used for X-ray CT so that it can discriminate the objective materials from water and ice, which have only a small difference in density.

In this experiment, the measurements were carried out in the optical hutch of BL07 using a Ge compact monochromator and an originally designed cryo apparatus.

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。

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℃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、ガスハイドレートや氷菓などの食品の高精細な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 システムの確立のため、オンラインでの調整を実施する。さらに、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℃～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。

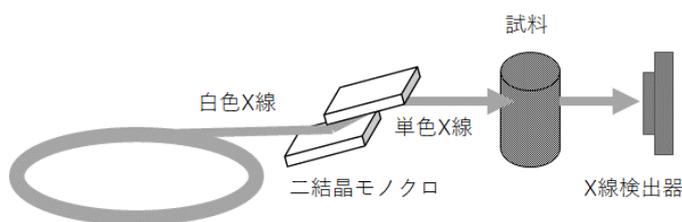


図1 単色 X 線 CT の計測系

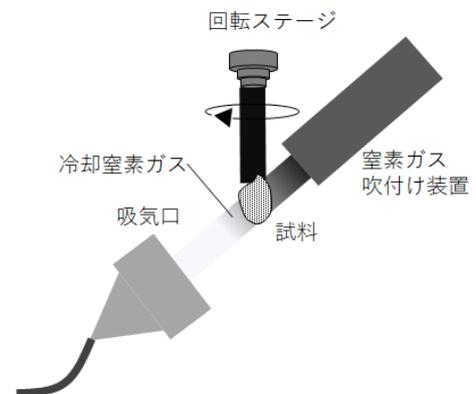


図2 試料冷却部

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、氷菓の測定を行った。測定は、エネルギー 10 keV の単色 X 線を用い、露光時間 1 秒での測定を行った。

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2および図3右図で示す。今回の測定では、上方より試料を吊り下げるような配置とした。今回の測定条件においては、一回の X 線 CT 測定時間として、1～2 時間の時間を要する。現在の冷却系の配置では、試料部への結露が生じ、数 10 μm 程度以上の高空間分解能な測定では、測定結果に対する試料周囲の結露の影響が大きかった。

今後、より高い空間分解能（～数 μm）で高コントラストな測定の実現に向け、測定中の試料への氷の結露や、吹付けガスによる試料の振動を防いだ状態での測定の実現が不可欠である。

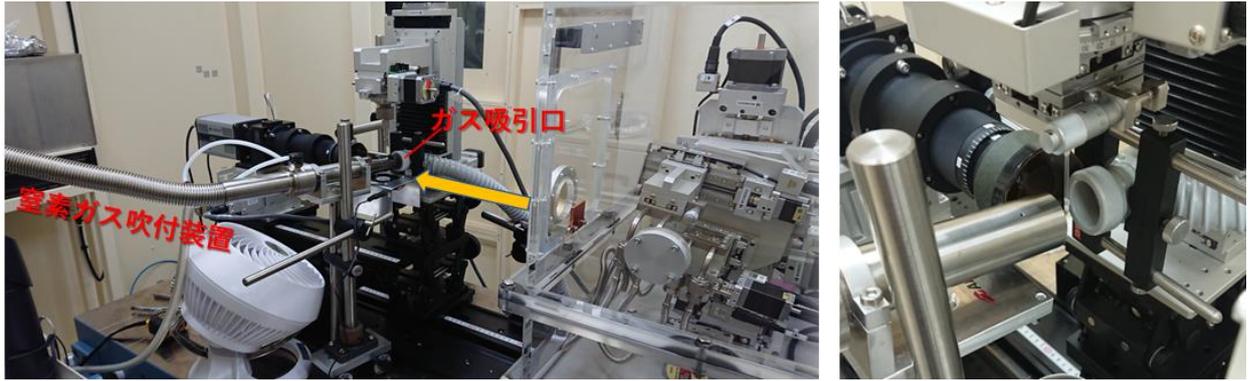


図3 試料温度制御 X線CT
左：全体の構成、右図：試料冷却部拡大図

5. 今後の課題

今回の測定では、 -150°C での低温域での試料の温度制御が可能であった。今後、測定中の結露防止を行うための対策を講じ、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*, (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： 2021年 12月)