

## 金属容器内の二酸化炭素ハイドレートの非破壊観察 Observations of clathrate hydrates inside an aluminum container

竹谷敏<sup>1,\*</sup>, 兵藤一行<sup>2</sup>, 米山明男<sup>3</sup>, 武田徹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 〒305-0801 つくば市東 1-1-1

<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>北里大学, 〒252-0374 相模原市南区北里 1-15-1042

Satoshi Takeya<sup>1,\*</sup>, Kazuyuki Hyodo<sup>2</sup>, Akio Yoneyama<sup>3</sup> and Tohoru Takeda<sup>3</sup>

<sup>1</sup>AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>Kitasato Univ., 1-15-1 Kitasato, Sagami-hara, 252-0373, Japan

### 1 はじめに

クラスレートハイドレートは包接化合物の一種で、水分子の水素結合ネットワークによって形成される多面体かご型構造中にガス分子を包接する氷状の結晶である。例えば、メタン主成分とする天然ガスを包接する天然ガスハイドレート（または、メタンハイドレート）は非在来型天然ガス資源として注目されている。一般に、クラスレートハイドレートは低温・高圧条件下で安定に存在するため、温度・圧力を制御した条件下での測定が必要である。しかし、一般的な非破壊観察手法である X 線 CT 法や MRI 法では、大気圧下であっても水・氷とクラスレートハイドレートを識別することは容易ではなかった。

本研究では、高圧条件下で水や氷と共存するクラスレートハイドレート測定の実現を目指し、アルミ容器中で氷と共存する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ハイドレートについて可視化実験を行った。

### 2 実験

X 線が透過率の高い物質（酸素、窒素、水素等の軽元素で構成される物質）を通過する場合、X 線の強度はほとんど変化せず、主に軽元素で構成される物質における僅かな密度差を可視化することは困難である。しかし、X 線の位相は軽元素でも大きくシフト（屈折）するため、この位相シフトを検出すれば、高感度に軽元素を観察することが可能である[1]。

本研究では、35keV の単色 X 線による DEI 測定を行った。今回の測定では、試料を酢酸メチル（凝固点：-98℃）液体中に浸した状態で測定を実施した。

本研究では、外径 15mm の円筒形アルミニウム (Al) 製容器（肉厚 1mm）で、CO<sub>2</sub> ハイドレートと氷とが凝集した塊状の試料を覆い、-80℃の大気圧条件下での X 線 DEI 測定を実施した[2]。

### 3 結果および考察

Fig. 1 には、円筒形 Al 製容器中で、CO<sub>2</sub> ハイドレートと氷とが凝集した状態を可視化した DEI 像を示す。

二次元断面像において、黒色が最も密度が低く、白色に近づくにつれ密度の高い領域を示している。

CO<sub>2</sub> ハイドレートの密度は-80℃では、1.136g/cm<sup>3</sup>、氷は 0.927g/cm<sup>3</sup> と概算されており[2]、最も外側の円形の白色の部分は Al 製容器であり、密度の大小関係から、試料内部の薄灰色のところが CO<sub>2</sub> ハイドレート部分、周囲の濃灰色のところが氷に相当する。さらに、黒色の部分は、試料中の気泡である。

今回の実験結果から、CO<sub>2</sub> ハイドレートと氷の識別が、高圧セルを模擬した Al 容器内においても可能であることが示された。また、本手法は、クラスレートハイドレートの生成分解過程のその場観察に限らず、軽元素物質の圧力・温度変化に伴う内部構造変化の観察にも貢献しうるものである。

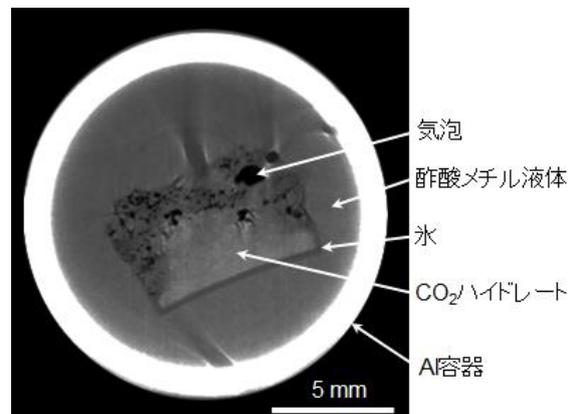


図 1 : CO<sub>2</sub> ハイドレートの DEI 二次元断面像

### 謝辞

本研究の一部は、本研究は科研費（23550036, 26410032）の助成を受けたものである。

### 参考文献

- [1] A. Yonayama, et al., *Med. Phys.* **35**, 4724 (2008).  
[2] S. Takeya, et al. *J. Synchrotron Rad.* **19**, 1038. (2012).

\* s.takeya@aist.go.jp