

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05440

研究課題名（和文）クラスレートハイドレートの安定・準安定構造の三次元挙動解析

研究課題名（英文）Three-dimensional behavior analysis of stable and metastable structures of clathrate hydrates

研究代表者

竹谷 敏（Takeya, Satoshi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ 付

研究者番号：40357421

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ハイドレートは氷や水との密度の差が僅かで、従来のX線CT測定では、ハイドレートと氷や水との識別は困難であった。本研究では、35keVの放射光単色X線を用いた位相コントラスト法、および、吸収コントラスト法で、氷と共存するTBABハイドレートの非破壊観察に成功した。氷結晶を基準とするX線CTのグレーコントラストに基づく比較から、結晶構造が既知の水和数38のTBABハイドレートの試料内部の分布に関する検証を可能にした。さらに、X線CTによる内部構造の密度比較や密度解析解析に向け、計測・解析方法の最適化を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実現したハイドレートの評価手法は、ハイドレートや氷以外の等の物質にも応用可能なものである。例えば、環境・エネルギー分野に貢献する低環境負荷な材料が求められ、水素・炭素・窒素・酸素などの軽元素で構成される軽元素材料の需要が高まっている。新規材料の製品への利用のためには、材料の構造・形態と物性の相関の理解が求められている。このため、三次元構造の定量解析が重要で、三次元イメージング手法に対する計測ニーズが高まっている。密度差の小さな樹脂などの高分子材料等、様々な三次元計測への応用も可能で、社会的な意義が高く波及効果は大きいといえる。

研究成果の概要（英文）：The density difference between hydrate and ice or water is miniscule, and it is difficult to distinguish hydrate from water or ice using conventional X-ray CT measurements. In this study, we succeeded in nondestructive observation of TBAB hydrate coexisting with ice by the phase contrast method using 35 keV synchrotron radiation monochromatic X-rays and the absorption contrast method. Comparison based on gray contrast of X-ray CT with reference to ice crystals enabled verification of the distribution inside the sample of TBAB hydrate with a hydration number of 38, for which the crystal structure is known. In addition, optimization of the measurement and analysis methods was carried out for density comparison and density analysis analysis of the internal structure by X-ray CT.

研究分野：物理化学

キーワード：TBAB セミクラスレート ガスハイドレート 構造解析 X線CT

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

クラスレートハイドレートは、氷と同様に水分子の水素結合ネットワークによって形成される結晶で、水分子(ホスト)の多面体かご型構造(ケージ)中に分子(ゲスト)を包接する化合物である。クラスレートハイドレートは、結晶構造によりガスハイドレートとセミクラスレートハイドレートに大別される。ガスハイドレートの一つであるシクロペンタンハイドレートは、天然ガスハイドレートと同じ結晶構造で、シクロペンタンを包接熱量する  $5^{12}6^4$  ケージと空の  $5^{12}$  ケージとで形成されている。セミクラスレートハイドレートは、第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩と水とで形成される。アニオンは水分子の水素結合ネットワークの一部に取り込まれ、カチオンがケージ構造の隙間に包接された結晶構造となる。

0 以上の大気圧でも安定なクラスレートハイドレート(以降、ハイドレート)を、相変化材料(Phase Change Materials, PCMs)とする潜熱蓄冷熱システムの研究開発が進められている。例えば、シクロペンタンハイドレートは大気圧下 6.8 MPa で融解し、その際に 284 J/g の潜熱を生じる。セミクラスレートハイドレートは、大気圧下で 0~30 MPa の温度域で融解し、約 180~240 J/g の潜熱を生じる。一般にセミクラスレートハイドレートは、ガスハイドレートと比べると潜熱は小さいが、氷やガスハイドレートより高温域で潜熱が得られることは利点である。臭化テトラ n-ブチルアンモニウム(TBAB)をゲストとする TBAB ハイドレートの場合、水和数 38、36、32、26、24 の 5 種類の結晶構造が報告されているものの(Rodionova et al., J. Phys. Chem. B 117 (2013) 10677)、水和数 38 以外の結晶構造については未解明の部分が多い。水和数 38 の結晶( $C_{16}H_{36}BrN \cdot 38H_2O$ 、図 1)と水和数 26 の結晶( $C_{16}H_{36}BrN \cdot 26H_2O$ )の二種類が安定構造と考えられている。

TBAB ハイドレートを溶液中で生成すると、シャベット状のハイドレート結晶を含有するスラリーとなる。この時、生成条件によっては、安定なハイドレート構造と準安定な構造が共存することが報告されている。しかし、なぜハイドレートの準安定相は形成されるのか? については分かっておらず、このメカニズム解明が求められている。ハイドレートの結晶構造が変化すると、熱物性や力学特性なども変化する。装置冷却部への結晶凝集や、凝集にともなう配管の閉塞、ハイドレート結晶と液相との分離などの技術課題の解決に向け、準安定相の形成メカニズムの理解は重要である。

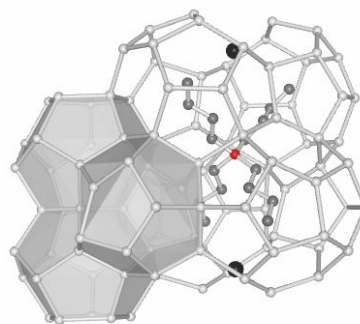


図 1 TBAB ハイドレート(水和数 38)

図中の、白丸は水分子中の酸素原子、灰色は空の  $5^{12}$  ケージを示している

### 2. 研究の目的

本研究では、ハイドレート凝集体の非破壊 X 線 CT 測定の実現を目的とする。複数の結晶相が共存する生成条件を調べ、マクロスケールでのハイドレートの三次元分布の可視化を実現し、準安定相の発現のメカニズムの解明を目指す。

溶液中で生成した結晶のモロフォロジー観察は、ハイドレートの結晶構造をマクロスケールで識別するには有効な手段である。しかし、溶液中で成長した微結晶の凝集体やスラリーの場合、光学観察では内部形態は見る事ができない。また非破壊観察手法として広く用いられている医療用 X 線 CT (吸収コントラスト X 線 CT) 等、X 線の透過率の違いから試料内部を非破壊観察する場合、密度分解能は  $0.1 \text{ g/cm}^3$  程度で、ハイドレートを水や氷と識別することは困難である。

本研究では、水和数の異なるハイドレート結晶の密度が異なることに着目した。放射光を用いた単色 X 線 CT 測定法を用い、得られる非破壊断面画像を用いた比較によりハイドレート試料中の結晶構造の違いを検出するための方法論の確立を行った。セミクラスレートハイドレートの一つである TBAB ハイドレートを主な研究対象にした X 線 CT 測定の実施と、粉末 X 線回折法を用いて得られる TBAB ハイドレートの密度を指標として、X 線 CT 画像に基づく三次元密度解析を行った。

### 3. 研究の方法

本研究は、以下の(a)~(c)の順で研究を進めた。

- 粉末 X 線回折(XRD)測定により、異なる生成条件で作成したハイドレートの回折パターンから、結晶構造の同定(または推定)と密度解析、昇温 XRD 測定による結晶の安定性評価の実施。
- 低温環境下での X 線 CT 測定法により、ハイドレート試料内の高感度な非破壊三次元測定。

X線 CT 画像より、ハイドレートの生成条件と、ハイドレートの空間分布の観察の実施。尚、X線 CT 測定は、0 以下の低温測定とハイドレートの融点近傍の高温 (~10 )測定との形態比較により行う。

(c) X線 CT 画像のグレースケールは物質の密度に比例することを利用し、X線 CT 画像から各結晶相の密度 [g/cm<sup>3</sup>] を決定。密度の基準となる二つ以上の物質のグレースケール値が得られれば、X線 CT 画像から密度の絶対値を決定することができる。本研究においては、密度の基準として、氷もしくは純水を用いることが有効である。

#### 4. 研究成果

様々なゲスト種を内包したハイドレートの X線画像コントラストを、X線減衰係数の算出により検討した。減衰係数は X線光子エネルギーに依存し、エネルギー分解型 X線 CT において物質分解を定量化するための重要なパラメータである。そのため、XRD 測定により、各種ハイドレートの結晶密度を算出した (図 2)。その値をもとに、質量減衰係数を 10-100 keV のエネルギー範囲で計算により求めた。ゲスト種の種類に依存する最適な X線エネルギーを、シミュレーションした。その結果、氷と共存する Ar、TBAB ハイドレートのセグメンテーションが可能であることがわかった (図 3)。また、密度に関係なく、減衰係数がハイドレートのセグメンテーションに大きく影響することが示唆された。実験的には、35keV の単色 X線 CT を用いて、氷と共存する TBAB ハイドレートのセグメンテーションに成功した (図 4)。また、ゲスト分子の K 吸収端でハイドレートの減衰係数が突然変化することを立証した (S. Takeya et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 27658-27665)。よりコントラストの高い X線 CT 画像を得るためには、X線エネルギーを低くすることが一般的である。しかし、対象となるハイドレートの種類によっては、図 3 に示されるように、高い X線エネルギーの方が効果的な場合もあることが分かった。また、水や氷と共存する CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> ハイドレートのセグメンテーションは達成できなかったが、吸収コントラスト X線 CT が、Ar や Cl<sub>2</sub> ハイドレートなどの物性をモデル化できることが明らかになった。このような物質の高精度な画像を得るためには、その方法を十分に理解することが重要である。

さらに、X線 CT 像で可視化された氷と共存する TBAB ハイドレートには、氷と TBAB ハイドレートの中間の密度の物質の存在が示唆され、この部分が準安定相に相当すると思われる。この部分の安定性評価について、今後の検証が必要である。

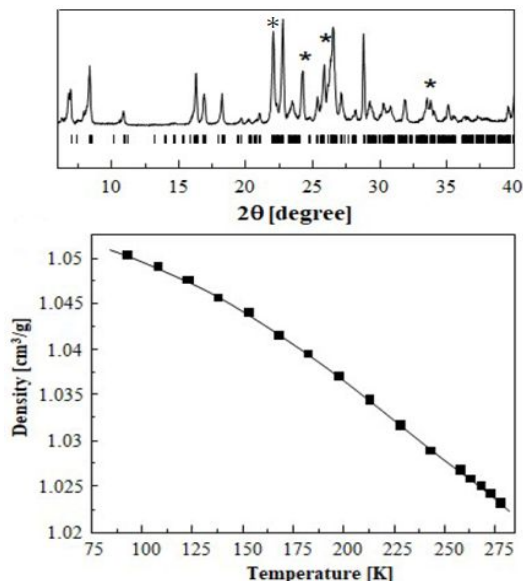


図 2 TBAB ハイドレートの X線回折パターン (上図) とその解析により得られた密度の温度変化 (下図)

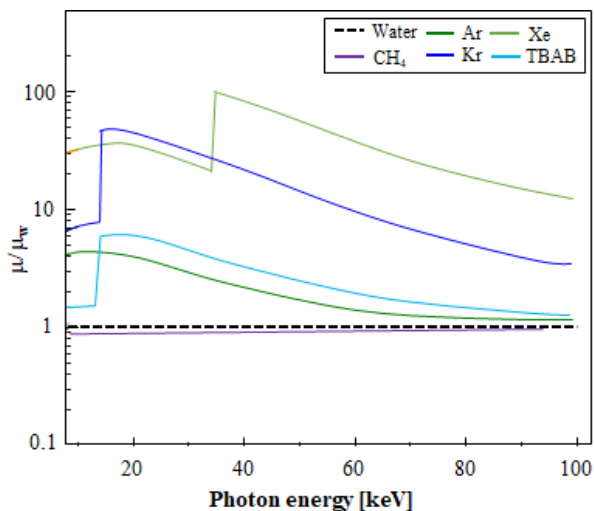


図 3 ハイドレートの X線画像のエネルギー依存性

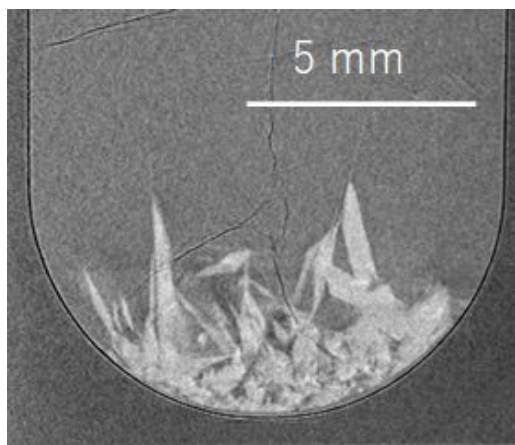


図 4 TBAB ハイドレートの X線 CT 像  
図中の薄灰色部分が決勝断面に相当

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeya Satoshi, Yahagi Daisuke, Hachikubo Akihiro	4. 巻 126
2. 論文標題 Dissociation Kinetics and Metastability of Carbon Monoxide Hydrates Correlating with Phase Change in Water Ice	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12391 ~ 12398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeya Satoshi, Muromachi Sanehiro, Yoneyama Akio	4. 巻 36
2. 論文標題 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	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 10659 ~ 10666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.2c01319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeya Satoshi, Fujihisa Hiroshi, Alavi Saman, Ohmura Ryo	4. 巻 14
2. 論文標題 Thermally Induced Phase Transition of Cubic Structure II Hydrate: Crystal Structures of Tetrahydropyran-CO <sub>2</sub> Binary Hydrate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1885 ~ 1891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Yoshiharu, Takeya Satoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Transformation process of ice crystallized from a glassy dilute trehalose aqueous solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26659 ~ 26667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp02712g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Yahagi Daisuke, Hachikubo Akihiro	4. 巻 126
2. 論文標題 Dissociation Kinetics and Metastability of Carbon Monoxide Hydrates Correlating with Phase Change in Water Ice	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12391 ~ 12398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Muromachi Sanehiro, Yoneyama Akio	4. 巻 36
2. 論文標題 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	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 10659 ~ 10666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.2c01319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Fujihisa Hiroshi, Alavi Saman, Ohmura Ryo	4. 巻 14
2. 論文標題 Thermally Induced Phase Transition of Cubic Structure II Hydrate: Crystal Structures of Tetrahydropyran-CO <sub>2</sub> Binary Hydrate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1885 ~ 1891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshiharu, Takeya Satoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Transformation process of ice crystallized from a glassy dilute trehalose aqueous solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26659 ~ 26667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp02712g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Hachikubo Akihiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Dissociation kinetics of propane-methane and butane-methane hydrates below the melting point of ice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15003 ~ 15009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp01381e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Hachikubo Akihiro	4. 巻 125
2. 論文標題 Distortion of the Host Water Cages of Structure I Gas Hydrates: Structural Analysis of C2H4 Hydrate by Powder X-ray Diffraction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 28150 ~ 28156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c09464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Hachikubo Akihiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Crystal Structure and Guest Distribution of N2O Hydrate Determined by Powder X-ray Diffraction Measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 1345 ~ 1351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c01286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeya Satoshi, Muromachi Sanehiro, Yoneyama Akio, Hirano Keiichi, Hyodo Kazuyuki, Ripmeester John A.	4. 巻 13
2. 論文標題 Superheating of Structure I Gas Hydrates within the Structure II Cyclopentane Hydrate Shell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2130 ~ 2136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c00264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Satoshi Takeya, Sanehiro Muromachi, Akihiro Hachikubo, Ryo Ohmura, Kazuyuki Hyodo, Akio Yoneyama	4. 巻 22
2. 論文標題 X-Ray attenuation and image contrast in the X-ray computed tomography of clathrate hydrates depending on guest species	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys.Chem.Chem.Phys.	6. 最初と最後の頁 27658-27665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05466f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiharu Suzuki, Satoshi Takeya	4. 巻 11
2. 論文標題 Slow Crystal Growth of Cubic Ice with Stacking Faults in a Glassy Dilute Glycerol Aqueous Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 9432 - 9438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 竹谷敏、久保保晶弘、山下聡、南尚嗣、坂上寛敏、米山明男
2. 発表標題 天然メタンハイドレートの高分解能X線CT観察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹谷敏、室町実大、平野馨一、兵藤一行、米山明男
2. 発表標題 メタンハイドレートの液中保存
3. 学会等名 第31回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹谷敏、矢作大輔、八久保晶弘
2. 発表標題 氷点下温度におけるガスハイドレートの分解と氷の相転移
3. 学会等名 雪氷研究大会 (2022・札幌)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹谷敏、八久保晶弘、山下聡、南尚嗣、坂上寛敏、米山明男
2. 発表標題 天然メタンハイドレートの三次元非破壊観察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹谷敏、室町実大、八久保晶弘、兵藤一行、米山明男
2. 発表標題 クラスレートハイドレートの吸収X線CT観察
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi TAKEYA
2. 発表標題 Dissociation kinetics of gas hydrates below ice point
3. 学会等名 IChES 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 竹谷 敏、鎌田 諒也、八久保 晶弘
2. 発表標題 メタン+プロパン混合ガスハイドレートの 分解挙動観察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹谷敏、八久保晶弘、山下聡、南尚嗣、坂上寛敏、米山明男
2. 発表標題 海底より採取したメタンハイドレートの吸収X線CT観察
3. 学会等名 第29回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関