

超効率的量子篩作用による 軽分子同位体分離用ナノ細孔体の開発

(受託者) 国立大学法人信州大学

(研究代表者) 金子克美 エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点

(再委託先) 国立大学法人千葉大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

黒鉛減速型原子炉の廃止措置に伴い、放射性廃棄物として大量の放射性炭素 ^{14}C を含む黒鉛が発生する。 ^{14}C の有効な処理方法は確立されておらず、今後その処理が大きな懸念課題となる。そこで本研究では、分子サイズ程度の小さい細孔内で発現する軽分子同位体の量子性に由来する吸着量の差異を利用して、 ^{14}C の効率的な分離・濃縮を実現できる要素技術の確立を目指す。

同位体の量子ゆらぎ差によって分子サイズ程度の小さな細孔を用いると同位体分子の篩分けを行うことができる(図1)。この効果は量子分子篩効果とよばれる。分子篩効果では分子と細孔壁との相互作用が重要な役割を果たす。古典的分子篩作用においては分子と細孔壁を構成する原子との相互作用が Lennard-Jones

(LJ) ポテンシャルモデルにより記述できる。古典的分子篩作用は酸素と窒素の分離に利用されている。一方、軽い同位体分子は量子性に基づく位置の不確実性が顕著となり、LJ ポテンシャルが適用できなくなり、軽い同位体分子ほど実効的な分子サイズが大きく、また相互作用ポテンシャルは小さくなる(図2)。この量子効果による差異を利用すると水素と重水素のような軽同位体分子を低温条件下で分子篩により分離できることが知られている。¹⁻³⁾

我々は ^{14}C の分離・濃縮を目指して、以下の分離プロセスを提案している。⁴⁾ すなわち、 ^{12}C と ^{14}C の混合物(固体)をメタン化させることによって $^{12}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CH}_4$ の混合ガスとし、これを量子分子篩効果が顕著なナノ細孔体を用いて分離するという方法である。そこで本研究の第一の課題は、図2に示す $^{12}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CH}_4$ の相互作用ポテンシャルおよび実効的な分子サイズの差を利用した、 $^{14}\text{CH}_4$ を高濃度で分離・濃縮可能なナノ細孔体を探索することである。しかし、 $^{14}\text{CH}_4$ の取り扱いには制限が大きいために、動的吸着および平衡吸着による吸着剤探索研究としては $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CD}_4$ もしくは $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ を利用し、特定の吸着剤について $^{12}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CH}_4$ 吸着分離性を検討する。分離実験と並行して、計算機シミュレーションによる理論的な検証を行い、同位体分離に最適なナノ細孔体および実験条件を予測する。以上の研究成果をもとに、量子性を取り入れた高効率的な ^{14}C 分離法の基礎を構築する。

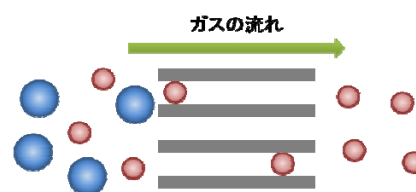


図1 分子篩効果を利用した篩分けのイメージ

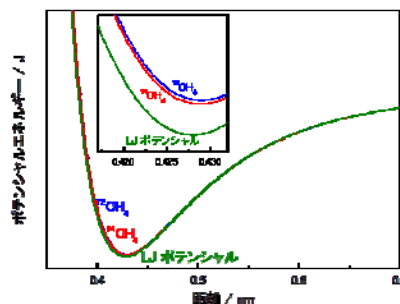


図2 Feynman-Hibbs 実効ポテンシャルおよび古典的 Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルによる $^{12}\text{CH}_4$ および $^{14}\text{CH}_4$ の相互作用プロファイル

2. 研究開発成果

2-1. 動的量子分子篩効果測定装置を用いた CD₄/CH₄ 混合ガスの吸着分離試験

図3に動的量子分子篩効果測定装置の外観写真を示す。本装置は(1)ガス導入部(マスフローメーター)、(2)混合ガス調製部(バルブ圧力計およびガス溜、各2個)、(3)吸着材冷却部(クライオスタット、低温セル)、(4)混合ガス検出器(マスフィルター)および

(5)真空排気ユニット(油回転ポンプおよびターボ分子ポンプ)より構成される。本装置を用いて、同位体混合ガスを冷却した吸着剤に流通させ、吸着材通過後のガス成分の組成変化を測定する。これより、メタン同位体混合ガスの吸着分離試験を行うことができる。まず、吸着材として平均幅0.7nmのスリット型細孔を持つ活性炭素繊維(ACF A5)を吸着剤として用い、液体窒素温度77KにおけるCH₄/CD₄混合ガスの吸着分離試験を行った。図4にその結果を示す。吸着材通過前の混合ガスの組成はCH₄/CD₄=1.135であり、この混合ガスを吸着剤部に流通させると組成比はCH₄/CD₄=1.086となった。この結果はCD₄がCH₄に対して吸着剤により多く吸着したことを示しており、メタン同位体分子の吸着分離が可能であることを示している。以上のように、本装置によりメタン同位体分子の吸着分離評価を行うことが可能である。また、水素同位体分子よりも重く量子分子篩作用が小さいメタン同位体分子においても量子分子篩による吸着分離が可能であることがわかった。



図3 動的量子分子篩効果測定装置の外観写真

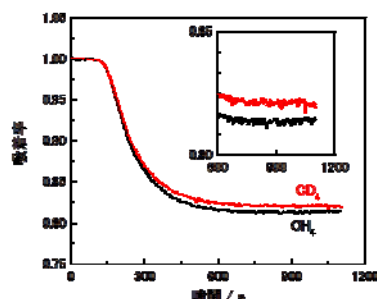


図4 動的量子分子篩効果測定装置による ACF A5 を用いた CD₄/CH₄ 混合ガス分離試験結果

2-2. 同位体分離に適したナノ細孔体の探索

量子分子篩効果による同位体の吸着分離は温度および圧力条件だけでなく細孔壁と同位体分子との相互作用により変化する。すなわち、同位体の分離能は吸着材の細孔構造に強く依存すると予想される。よって、量子分子篩効果による効率的な同位体分離を実現するためには吸着剤として最適な細孔材料を選択することが重要となる。本研究では種々の細孔材料を用いて D₂/H₂ 混合ガスの吸着分離試験を行い、量子分子篩効果による同位体分離に適した細孔材料の探索を行った。

2-1で示した動的量子分子篩効果測定装置により D₂/H₂ 混合ガスの77Kにおける吸着分離試験を種々の細孔材料について行った結果を表1に示す。同位体分離用吸着剤として、スリット型細孔を持つ活性炭素繊維(ACF A5 および A20)、分子篩炭(MSC3A および MSC5A) およびシリンダー型細孔を持つ

表1 各種ナノ細孔体の77KにおけるD₂/H₂吸着選択性

時間/s	活性炭素繊維		分子篩炭		ゼオライト		
	A20	A5	MSC5A	MSC3A	MS4A	MS5A	MS13X
30	1.6	1.7	1.6	-	1.7	1.7	1.7
300	1.6	1.6	1.6	-	2.8	2.6	3.0
1200	1.5	1.5	1.5	2.3	4.2	3.5	3.1

ゼオライト (MS4A, MS5A および MS13X) を用いた。なお、表 1 に示した値は吸着相における D_2/H_2 成分比をバルク気体中での D_2/H_2 成分比で割ったものであり、値が大きいほど分離能が高いことを示している。分離の最終段階 (20 分) において、分子篩炭 MSC3A は D_2/H_2 分離能が 2.3 となり、今回測定した炭素材料の中では最も高い分離能を示した。一方、ゼオライトは MS13X で 3.1、MS5A で 3.5、さらに細孔径の最も小さな MS4A で 4.2 と全般的に炭素材料よりも高い値を示した。これらより、 D_2/H_2 吸着分離能は細孔径が均一でかつ小さい材料の方が高く、ゼオライトで最も高い分離能が得られることが分かった。今回の結果より量子分子篩効果を用いた動的な混合ガス分離においても吸着材の細孔径および細孔構造が大きな影響を及ぼすことが示された。今後はメタン同位体分子においても同様の検討を行う。

2-3. 平衡法による CD_4 、 CH_4 に対する量子分子篩効果の検討

CD_4 および CH_4 に対する量子分子篩効果の評価を行うために吸着挙動の温度依存性を平衡法による吸着等温線測定により検討した。これらの結果より、圧力が高い条件ではいずれの温度においても CH_4 に比べて CD_4 の吸着量が多くなる結果が得られた。図 5 に ACF P5 に対する CH_4 および CD_4 単成分の吸着等温線測定結果より求めた CD_4/CH_4 吸着量差の温度依存性を示す。これより、差が明瞭になる細孔へのメタン充填率 90%以上の領域ではそれぞれの CD_4/CH_4 吸着量差は 136 K および 113 K において 1%以下だったのに対して、95 K においてはおよそ 1.5%となり、より低温条件で吸着量差が大きくなる結果が得られた。これは低温であるほど量子分子篩効果が大きくなるという理論予測とも一致する。

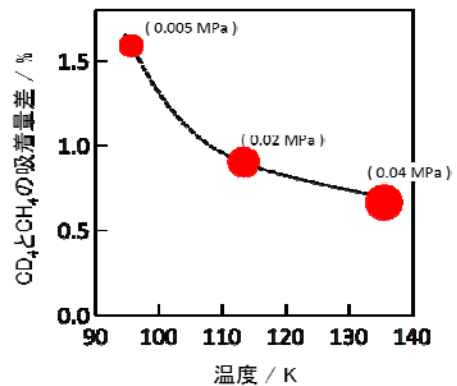


図 5 ACF P5 に対する CD_4/CH_4 吸着量差の温度依存性

2-4. 分子シミュレーションによる量子分子篩性の予測

これまでに活性炭素繊維等に存在するスリット型細孔に対する同位体吸着シミュレーションを行ってきた。今回はカーボンナノチューブやゼオライト等のシリンダー型細孔について、量子の効果によるメタン同位体分子の吸着特性の違いを予測するために理論的に一番信頼度の高い経路積分法を用いた平衡状態における吸着シミュレーションソフトを新たに開発した。このシミュレーションソフトによりシリンダー型細孔構造を持った吸着材に対するメタン同位体分子 ($^{12}CH_4$ 、 $^{12}CD_4$ 、 $^{13}CH_4$ および $^{14}CH_4$) の吸着量を予測した。温度条件としてはメタンの凝縮点である 112 K を仮定し、経路積分モンテカルロ法を用いて計算を行った。

シミュレーションにより得られた 112 K における、 $^{12}CH_4$ と $^{14}CH_4$ の吸着等温線を図 6 に示す。今回の検討においては細孔径が 1.0 ~ 3.0 nm のシリンダー状

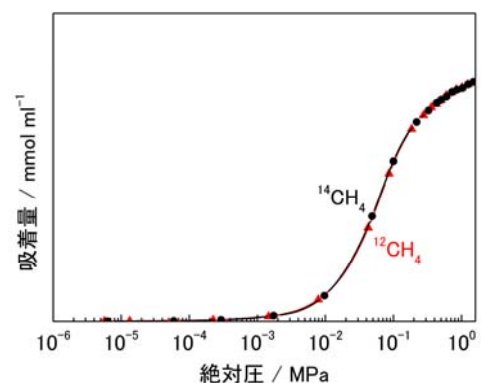


図 6 細孔径 1.0 nm のシリンダー状細孔に対する 112 K における $^{12}CH_4$ および $^{14}CH_4$ の吸着等温線

細孔に対する吸着量を計算したが、 $^{12}\text{CH}_4$ および $^{14}\text{CH}_4$ の吸着量の差は見いだせなかった。これより、112 Kにおいては、計算で用いたメタン分子と細孔壁との相互作用モデルでは吸着特性に差が表れないことが分かった。今後は細孔径が1.0 nmより小さいシリンダー状細孔に関しても同様の計算を行い、メタン同位体分離の可能性について検討を進めていく必要がある。

2-5. ^{14}C の吸着分離に向けた要素技術の開発

マッフル炉、石英管、水素化還元触媒およびガス配管を組み合わせたメタン化装置一式を用いて(1)高純度 CO_2 ガスの水素化還元による $^{12}\text{CH}_4$ 生成、(2)グラファイトの酸化燃焼によって発生した CO_2 の水素化還元による $^{12}\text{CH}_4$ 生成、および(3) ^{13}C の酸化燃焼によって発生した $^{13}\text{CO}_2$ の水素化還元による $^{13}\text{CH}_4$ 生成をガス成分の質量分析によって明らかにした。

$^{14}\text{CH}_4$ の吸着分離に向けた予備試験として $^{14}\text{CH}_4$ よりも分離が困難であると予想される $^{13}\text{CH}_4$ の同位体混合ガスを使用し、動的量子分子篩効果測定装置により分離能を評価した。1:1に調製した $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 混合ガスについて吸着分離試験を行った結果を図7に示す。この結果より、最終的な $^{13}\text{CH}_4$ の吸着率が $^{12}\text{CH}_4$ に対して0.2%ほど高いことが確認された。この結果は $^{14}\text{CH}_4$ の吸着分離実現の可能性を示している。

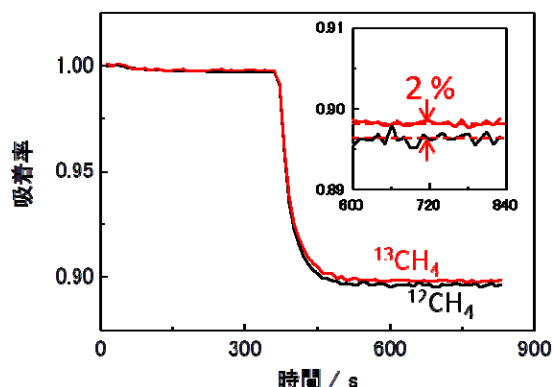


図7 動的量子分子篩効果測定装置によるACF A5を用いた77 Kにおける $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ 混合ガス分離試験結果

3. 今後の展望

$^{14}\text{CH}_4$ の分離実現に向けた $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 混合ガスの吸着分離試験により $^{13}\text{CH}_4$ の量子分子篩効果による吸着分離の可能性が示唆された。この結果を基に各種ナノ細孔体に対する $^{13}\text{CH}_4$ の分離試験を実施し、メタン同位体の吸着分離に適した細孔体を探索する。さらに $^{14}\text{CH}_4$ の分離システム構築に向けて ^{14}C のメタン化システムの開発に取り組む。

4. 参考文献

- 1) H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Low. Temp. Phys.* 2009, 157, 352-373.
- 2) H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7511-7516.
- 3) D. Noguchi, H. Tanaka, T. Fujimori, H. Kagita, Y. Hattori, H. Honda, K. Urita, S. Utsumi, Z. -M. Wang, T. Ohba, H. Kanoh, I. Hata, K. Kaneko, *J. Phys. : Condens. Matter* 2010, 22, 334207 (14pp).
- 4) 金子克美：黒鉛からの炭素同位体の分離方法および黒鉛からの炭素同位体の分離装置，特願2011-141883 (2011).