

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) 独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人千葉大学

(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

本事業では、黒鉛減速型原子炉の黒鉛中に生成した放射性炭素 ^{14}C を効率的に分離・濃縮する要素技術の確立を目的とする。一基の黒鉛減速型原子炉の廃止措置に伴い、数千トンに及ぶ ^{14}C を含む黒鉛が放射性廃棄物として発生するといわれている。 ^{14}C の廃棄処理に関する問題は、多数の黒鉛減速型原子炉を保有するイギリス、ロシア、アメリカをはじめ世界的な懸念課題であるにもかかわらず、有効な処理技術は確立されていないのが現状である。 ^{14}C をなるべく未来の人類と地球に被害を及ぼさずに処理するためには、 ^{14}C を分離濃縮することで小体積化し、隔離することが有効な方法の一つである。放射化黒鉛は、炭素同位体として ^{14}C と ^{12}C を含む。本

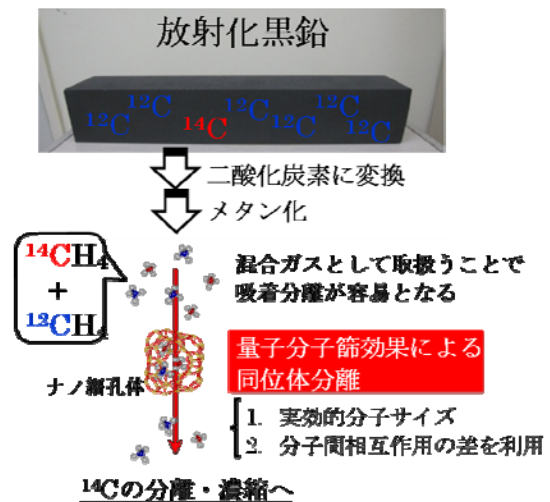


図1. 本研究のねらい: 量子分子篩効果によるメタン同位体混合ガスの吸着分離法の確立.

研究のねらいは、同位体の質量差から期待される①実効的な分子サイズの違い、および②分子間の相互作用エネルギーの違いの二点を利用した新しい吸着分離法を開拓することである(図1)。その学術的背景には、軽分子が示す量子性にもとづく不確定性が起因している(量子分子篩効果)。

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する。すなわち、 ^{12}C と ^{14}C の混合物(固体)を二酸化炭素に変換の後、メタン化することによって、吸着分離が容易な $^{12}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CH}_4$ の混合ガスとし、量子分子篩効果が顕著に発現する1 nm程度の細孔をもつ吸着材(ナノ細孔体)を用いて分離するという方法である。⁽¹⁾ 第一の課題は、 $^{14}\text{CH}_4$ を高濃度で分離・濃縮できるナノ細孔体を探索することである。それには、炭素系やゼオライト系の吸着材を用いて動的ならびに静的吸着実験を行い、量子分子篩効果が顕著な水素同位体(H_2 と D_2) でナノ細孔体を探索後、各種メタン同位体分子($^{12}\text{CH}_4$ および $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CD}_4$ および $^{14}\text{CH}_4$) の分離効率を評価する。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な ^{14}C 分離法の基礎を構築する。

2. 研究開発成果

2. 1 動的量子分子篩効果測定装置の開発

本事業では、従来知られていない量子分子篩効果によって炭素同位体を含む軽分子を、その質量の違いに応じて分離できる可能性を有するナノ細孔体を見出す必要がある。将来的には、分離

過程において炭素同位体の混合気体を流通下で分離することが想定される。このことから、流通法による動的量子分子篩効果を測定できるようにする必要がある。また、動的量子分子篩効果のほうが、静的な量子分子篩効果よりも高い分離効率が得られる可能性もある。

初年度は、このようなガス流通下における分離効率の評価を目的として、装置製作から取り組んだ(図2)。本装置の特徴は、(i) 量子分子篩効果が顕著な低温での測定を可能とするクライオスタットによる精密な吸着温度の制御機構を備えていること(温度安定性: $\pm 0.1\text{ K}$)と(ii) 吸着前後の混合ガスの各成分を同時計測するために検出器としてマスフィルタを採用していることである。



図2. 本事業で開発した動的量子分子篩効果測定装置。

2. 2 H₂-D₂分離試験によるナノ細孔体の探索

メタン同位体の吸着分離に適したナノ細孔体の探索を目的として、より顕著な動的量子分子篩効果が観測できるH₂-D₂系の分離試験を行った。本試験ではナノ細孔体として、細孔径の異なる(i) 一次元直線型細孔をもつゼオライト系、(ii) 一次元直線型をもつカーボン系(単層カーボンナノチューブ:SWCNT)、(iii) 二次元スリット型細孔をもつカーボン系(活性炭素繊維:ACF および分子篩炭:MSC)を用いた。本分離試験は、動的量子分子篩効果測定装置を用いて、吸着温度77 Kで行った。H₂-D₂混合ガスの初期成分比は1:1とし、H₂とD₂の成分比の時間変化を混合ガス導入時から追跡した。なお、H₂およびD₂の吸着前後における成分比の変化は分離効率 $S(D_2/H_2)$ に換算して評価した。⁽²⁾

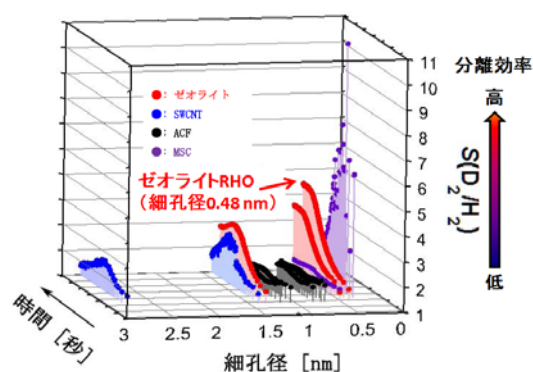


図3. 各ナノ細孔体に対する分離効率 $S(D_2/H_2)$ の時間変化(吸着温度:77 K). $S(D_2/H_2)$ の細孔径依存性についても合わせて示す。

図3は、各ナノ細孔体に対する $S(D_2/H_2)$ の時間変化を示す。ナノ細孔体の細孔径と $S(D_2/H_2)$ の関係を明らかにするため、細孔径をパラメータとして3次元プロットで表した。一次元細孔をもつナノ細孔体は(ゼオライト系、SWCNT)、細孔径が大きいほど $S(D_2/H_2)$ が増加する傾向を示す。細孔径0.3 nmのMSCは、H₂およびD₂の吸着量が非常に小さいため正確な $S(D_2/H_2)$ は評価できなかった。ここで実施したH₂-D₂系の分離試験の結果から、細孔径0.48 nmのゼオライト(ゼオライトRHO)がメタン同位体の動的分離に有望なナノ細孔体である可能性があると判断した。

2. 3 メタン同位体の分離試験

放射性物質である¹⁴Cの取扱いが可能な施設が限定されているため、ここでは¹²CH₄-¹⁴CH₄分離のための予備試験を目的として、メタン同位体の二成分系混合ガス(¹²CH₄-¹²CD₄および¹²CH₄-¹³CH₄)について、動的量子分子篩効果測定装置を用いた分離試験を行った(吸着温度:77 K)。ナノ細孔

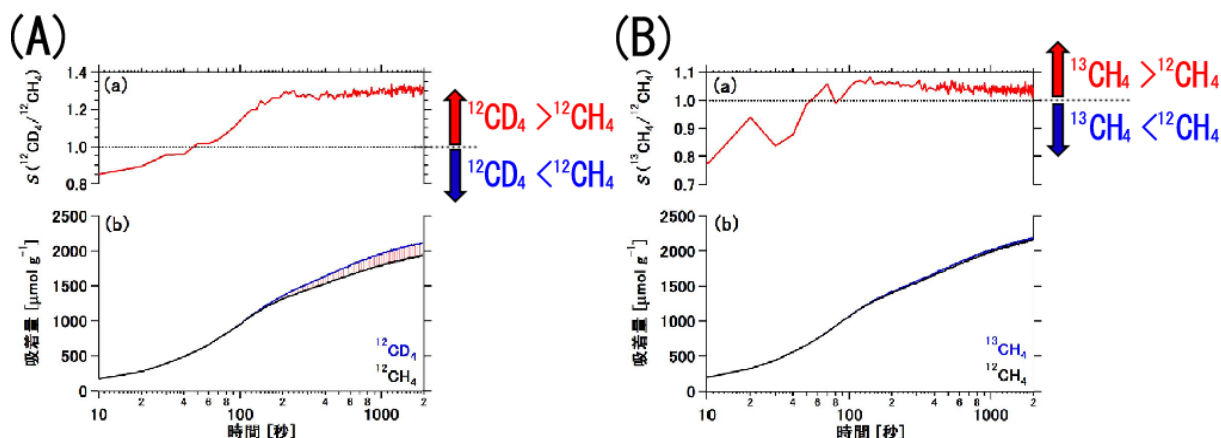


図4. ゼオライト RHO による(A) $^{12}\text{CH}_4$ - $^{12}\text{CD}_4$ および(B) $^{12}\text{CH}_4$ - $^{13}\text{CH}_4$ の分離試験結果 (吸着温度:77 K) . $S(^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4)$ (a)と吸着量(b)の時間変化.

体にはゼオライト RHO (細孔径 0.48 nm) を用いた。

図4 (A) および (B) はそれぞれ $^{12}\text{CH}_4$ - $^{12}\text{CD}_4$ および $^{12}\text{CH}_4$ - $^{13}\text{CH}_4$ の分離試験の結果を示す。いずれの系においても、動的吸着の後期過程において質量の大きい同位体メタン ($^{12}\text{CD}_4$ あるいは $^{13}\text{CH}_4$) の吸着量が質量の小さい $^{12}\text{CH}_4$ よりも大きくなることから、動的量子分子篩効果がメタン同位体系においても確認できた。吸着後期過程における、分離効率の平均値を表1に示す。ここで予測される $^{12}\text{CH}_4$ - $^{14}\text{CH}_4$ の分離効率は1.06~1.29の範囲であるといえる。量子分子篩効果を利用することで、 $^{12}\text{CH}_4$ - $^{14}\text{CH}_4$ 混合ガスから選択的に $^{14}\text{CH}_4$ を分離できる可能性が示唆された。

表1. メタン同位体の分離効率

同位体種	分離効率
$^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CD}_4$	1.29
$^{12}\text{CH}_4/^{14}\text{CH}_4$	1.05~1.29
$^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$	1.05

2. 4 吸着シミュレーションによる予測

量子効果を考慮した吸着シミュレーション・プログラムを構築し、メタン同位体分離の理論予測を進めてきた。具体的には、吸着量の差が小さいことを想定し、一番近似の高い経路積分法により原子間の量子ポテンシャルを表現し、またグランドカノニカル・モンテカルロ法を採用することで平衡状態における吸着挙動を予測した。ナノ細孔体のモデルは、(i)一次元直線型細孔モデルおよび(ii)二次元スリット型細孔モデルを用いた(図5(a)および(b))。吸着初期では平衡状態シミュレーションからだけでは説明困難なことも予想されたので、一部の代表的な系について量子ポテンシャルによる分子動力学も適用した。

図5(c)は一次元直線型細孔モデル(細孔径 1.0 nm)で予測される、各圧力におけるメタン同位体 ($^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CD}_4$, $^{14}\text{CH}_4$) の吸着量を示す(吸着温度:112 K)。0-0.1 MPaの圧力範囲において、吸着量の差は認められなかった。また、細孔径が1.0 nm以下の場合、いずれのメタン同位体も吸着できない結果であった。二次元スリット型細孔モデル(細孔径 0.38 nm)では、圧力0.12 MPaで顕著な吸着量の差がみられる。以上の理論計算の結果から、平衡吸着による $^{14}\text{CH}_4$ の分離には、分子サイズ程度(0.37 nm)の細孔径をもつ二次元スリット型細孔が適するという予測を得た。分子動力学シミュレーションによると、吸着初期は軽い同位体分子の拡散が早いため吸着量が大きく、やや遅れて量子分子篩効果により重い同位体分子の吸着が大きくなることが予測された。⁽²⁾

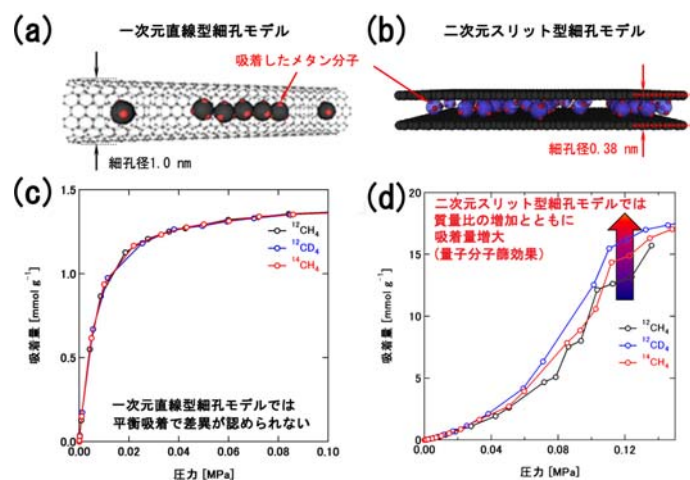


図5. 吸着シミュレーションによるメタン同位体分離に適した系の予測結果（吸着温度：77 K）. (a)一次元直線型細孔モデルと(c)その吸着シミュレーション結果. (b)二次元スリット型細孔モデルおよび(d)その吸着シミュレーション結果.

2. 5 $^{12}\text{CH}_4$ - $^{14}\text{CH}_4$ の分離試験

$^{12}\text{CH}_4$ - $^{14}\text{CH}_4$ の分離試験専用に、メタン同位体比計測用真空システムを作製した（ガス成分検出器：マスフィルター）。本試験は放射性炭素 ^{14}C を扱うため、使用環境を整備した上で分離試験を実施した。ナノ細孔体は、活性炭素繊維（細孔径 1.1 nm）を用いた。 $^{12}\text{CH}_4$ - $^{14}\text{CH}_4$ 混合ガスを調製し（ $^{14}\text{CH}_4$ 濃度：8%）、予冷した活性炭素繊維に流通させ（吸着温度：77 K）、吸着前後における各メタン同位体の成分比の変化を計測した。本試験により、 $^{14}\text{CH}_4$ は $^{12}\text{CH}_4$ よりも吸着量が 1%大きくなる結果を得た。また、放射能濃度は 1.93%にまで低減できることがわかった。量子分子篩効果を利用することで、 $^{14}\text{CH}_4$ が分離可能であることが示唆できた。

3. 今後の展望

以上、3年間の研究を通して、動的量子分子篩効果を利用することで水素同位体だけでなくメタン同位体の分離が可能であることが示唆された。特に、 $^{14}\text{CH}_4$ の分離を確認できたことは、本事業の大きな成果であったといえる。今後の課題として、(i) 動的量子分子篩効果の量子分子動力学による理論検証を強化すること、また (ii) メタン同位体、特に $^{14}\text{CH}_4$ の分離に重点を置き、分離実験が可能な研究機関との共同研究を推進することで、実用化に向けた基礎データをさらに蓄積することの二点が挙げられる。

4. 参考文献

- (1) 黒鉛からの炭素同位体の分離法および黒鉛からの炭素同位体の分離装置、特願 2011-141883、出願日 2011年7月22日、金子克美。
- (2) S. Niimura, T. Fujimori, D. Minami, Y. Hattori, L. Abrams, D. Corbin, K. Hata, K. Kaneko, Dynamic Quantum Molecular Sieving Separation of D_2 from H_2 - D_2 Mixture with Nanoporous Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, in press.