

先端医療に不可欠な $^{18}\text{O}_2$ を $^{16}\text{O}_2$ から効率的に分離する低温吸着法

ウジェイン サンジーブクマール
Ujjain Sanjeev Kumar

小林 領太
Kobayashi Ryota

金子 克美
Kaneko Katsumi

1. はじめに

安定した酸素の同位体である ^{18}O は生物・医薬分野で広く使われている¹⁾。 ^{18}O は同位体分析法の開発²⁾、抗がん剤の開発³⁾、大規模な環境調査⁴⁾等に広く利用されている。また、高濃度の ^{18}O は PET イメージングに用いられる ^{18}F FDG 製造の原料として必須で極めて重要である。これらによって、癌組織を早期に正確に診断できている¹⁾。そのため、関連するヘルスケア、環境プログラム、基礎科学を向上・推進するには、 $^{18}\text{O}_2$ の生産量を増やす必要がある。

$^{18}\text{O}_2$ の天然存在率は 0.204at. % と、主成分の $^{16}\text{O}_2$ (99.76 %) に比べて非常に少ない。その分離は、酸素 / 一酸化窒素 / 水の極低温蒸留 (分離係数 $\alpha \sim 1.006$ - 1.0406)⁵⁾、膜蒸留 ($\alpha \sim 1.01$ - 1.04)⁶⁾、 CO_2 と H_2O の同位体交換反応 ($\alpha \sim 1.046$)⁷⁾、熱拡散⁸⁾等に限られている。しかし、これらの分離法は、分離係数が非常に小さく、装置が複雑でかつ長時間と多大のエネルギーを必要とする。そのために優れた代替技術が望まれている。

近年、水素やヘリウムの軽い同位体ガスの分離の有望な方法として、ナノ細孔への分子量の大きい(重い)同位体気体の選択的吸着—低温で顕著な量子分子篩 (QMS) 効果—が提案されている⁹⁾。この QMS による吸着分離は同位体分子の量子揺らぎの違いによって起こる。量子揺らぎの大きさはドブロイ波長で表される。 H_2 のドブロイ波長の大きさは、20 K と 77 K でそれぞれ 0.27 nm と 0.14 nm、 D_2 のそれらは 0.19 nm と 0.099 nm である¹⁰⁾。つまり重い同位体である D_2 の量子揺らぎを含めた有効分子サ

イズは、 H_2 よりも小さい。そのため D_2 は低温でより多くナノ細孔に吸着される。 H_2 に対する D_2 の選択的吸着は、ファインマン・ヒブスポテンシャルや経路積分を用いた理論で説明される^{9,11)}。しかし、112 K における $^{18}\text{O}_2$ と $^{16}\text{O}_2$ の量子揺らぎの差は $1.7 \times 10^3 \text{ nm}$ と小さく、酸素同位体では QMS による選択吸着を期待できない。

O_2 同位体分子の振動・回転の自由度は分子量に依存する¹²⁾。しかし、これらの振動状態は、気相や吸着相でも基本的にそのまま維持される。そのため、振動状態の違いによる O_2 同位体の選択吸着は生じない。ここで強く束縛された CH_4 分子の振動回転状態に対する分光学的な知見が参考になる。ナノ細孔に吸着している CH_4 の回転の自由度は 130 K 以下では、非常に制限され準固体状態に近い¹³⁾。孤立した分子の回転運動のエネルギーは、熱エネルギーに比べて十分に小さく、これが原因で選択吸着を起こすことは難しい¹⁴⁾。しかし、前述の CH_4 のように、 O_2 分子が低温でナノ細孔内で密な準固体構造を形成していると、分子の集団的な量子的運動は、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ の準ナノ固体間に十分なエネルギー差を与えるため、選択的な吸着を誘起してもよい。

本稿では、メタンの沸点である 112 K 付近において、ナノ細孔体への $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ 混合気体吸着に著しい選択性が見られることを紹介する。この方法はメタン同位体の分離にも適用可能である。この吸着分離法は、液化天然ガス産業の低温エネルギーを利用すると、高い応用性があると期待できる¹⁵⁾。

2. ナノ細孔体と細孔構造

本研究ではピッチ系活性炭繊維 (ACF20, ACF10, ACF5: アドール製), TiC から得られたカーバイド由来カーボン (CDC), オープン単層カーボンナノチューブ (SWCNTox) (823 K で酸化してキャップ除去。名城製), BEA ゼオライト, MFI ゼオライト, 分子篩ゼオライト (MS5A 及び MS4A; ナカライテスク製) を用いた¹⁵⁾。これらナノ細孔体の平均細孔径は 77 K での窒素吸着等温線から決めている。ACF と CDC のスリット状の細孔径は 0.7 nm から 1.1 nm である。用いた SWCNTox の細孔径は 1 nm と 1.5 nm である。ゼオライトの MS4A, MS5A, MFI, BEA はそれぞれ細孔径が 0.4 nm, 0.5 nm, 0.55 nm, 0.66 nm である。詳細な細孔構造パラメータは文献¹⁵⁾ に示されている。酸素同位体の吸着測定の前にこれら試料を高温で前処理した。サンプル気体はいずれも高純度品を用いた。フロー式の混合ガス吸着装置, 流量・温度制御装置, 四重極型質量分析計, 極低温制御装置等からなる自作の流通系混合気体吸着装置を用いて, ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 混合気体吸着性を測定して, 選択吸着係数を求めた¹⁵⁾。また一部試料については容量法装置 (BELSORP MAX) によって ¹⁶O₂ と ¹⁸O₂ の吸着等温線をそれぞれ測定し, 平衡状態での吸着選択係数を求めた。

3. 動的 ¹⁸O₂ 選択吸着性

112 K 付近の温度において, 120 Pa の等モルの ¹⁸O₂+¹⁶O₂ 混合気体を平均流速 ~1 mL/min で導入して, 動的 ¹⁸O₂ 選択吸着性を調べた。¹⁶O₂ に対する ¹⁸O₂ の吸着選択係数は次のように定義される。

$$S(^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2)_{(\text{ads-g})} = \frac{(^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2)_{\text{ads}}}{(^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2)_{\text{g}}} \quad (1)$$

ここで, (¹⁸O₂/¹⁶O₂)_{ads} は吸着相の ¹⁸O₂ と ¹⁶O₂ のモル分率, (¹⁸O₂/¹⁶O₂)_g は気相 (バルク) の ¹⁸O₂ と ¹⁶O₂ のモル分率を表している。簡略化のため, $S(^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2)_{(\text{ads-g})}$ を $S(18/16)$ と略記する。

図 1 は 112 K における CDC の $S(18/16)$ の時間変化に対する混合ガス中の ¹⁸O₂ 濃度 (4.8 から 70 mol%) の効果を示す。いずれの濃度においても初期に $S(18/16)$ が 60 以上を示し, 時間とともに

急減する。しかし, $S(18/16)$ が 2 以下になるには 40 分以上を要し, 低濃度ほど $S > 2$ の時間が長く, 4.8 % では 2 時間以上にもなる。図 1 (b) は $S(18/16) > 2.5$ を示す時間と ¹⁸O₂ 濃度との関係を示している。このようにナノ細孔への低温吸着は, 著しく大きな ¹⁸O₂ 選択吸着性を示しており, 既存の酸素同位体の分離よりはるかに優れている。また, 混合ガス中の ¹⁸O₂ 濃度が 4.8 % と非常に低くても, CDC は ¹⁸O₂ を優先的に吸着できる点も重要である。 $S > 2.5$ となる時間は ¹⁸O₂ の濃度増加に伴い減少する。このことは ¹⁸O₂ の優先吸着サイトが十分多くはないことを示している。後に述べるが, 優先サイトは細孔内側の狭窄サイトと考えている。また, 大気中の ¹⁸O₂ 濃度 (~0.204 at.%) は本実験の最小濃度に比べて小さいが, 図 1 (b) の傾向から, 本低温吸着分離法は有効と考えられる。

100 K から 150 K までの CDC の $S(18/16)$ の温度依存性を図 2 に示す。いずれの温度においても, 初期段階では高い選択性を示し, 時間経過につれて低

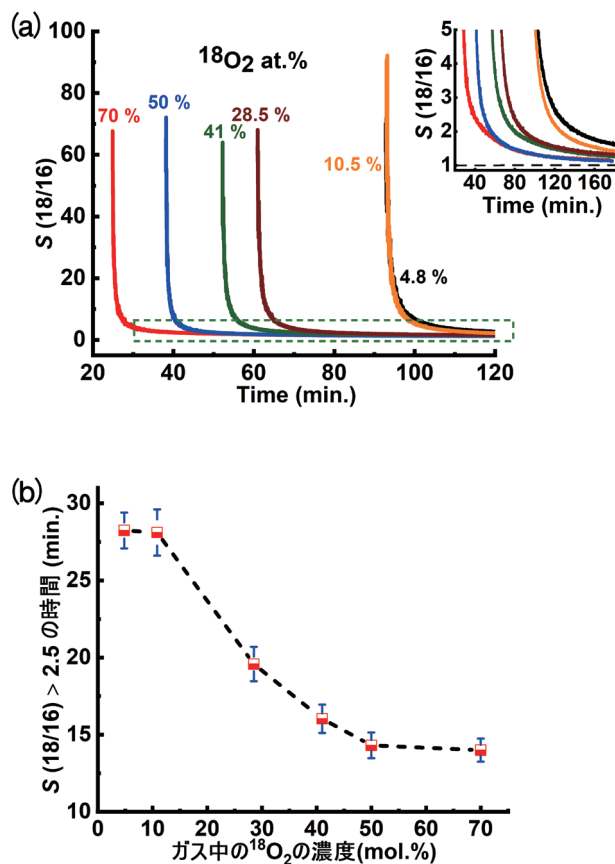


図 1 (a) CDC の 112 K における $S(18/16)$ の時間変化に対する ¹⁸O₂ 濃度効果。(b) 混合気体中の ¹⁸O₂ の mol.% と $S(18/16) > 2.5$ となる時間の関係

下する傾向がみられる。温度が高いほど $S(18/16)$ は時間とともに急激に減少し、温度が低いと反対にゆっくり減少する。これは温度が高いと、前述の狭窄サイトへの $^{18}\text{O}_2$ の優先吸着が起ころづらいためであろう。この狭窄サイトの細孔容積に占める割合は CDC のモデルの解析及び細孔構造解析から、全細孔容積の 1% 程度である。狭窄サイトの容量が小さいために、温度を 100 K から 150 K に上げると、細孔容積 1% 充填時の選択性と $S(18/16) > 2.5$ を保持する時間が共に急激に減少する (図 2 (b))。1% の細孔容積に吸着した CDC では、100 K では $S(18/16) \approx 120$ を維持し、150 K では選択性が失われる。一方、112 K では $S(18/16) > 2.5$ を 12 分以上維持できる。これらのことから、CDC を用いれば、温度 112 K 以下において、 $^{18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ 混合気体を、その組成によらず、非常に高い選択性で分離できることが分かる。ただし、選択分離できる量がまだ数%の細孔容積程

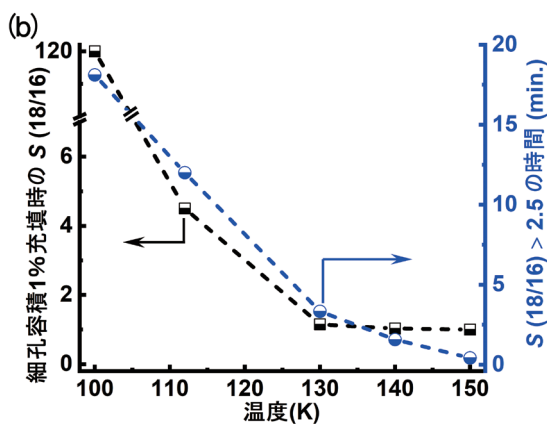
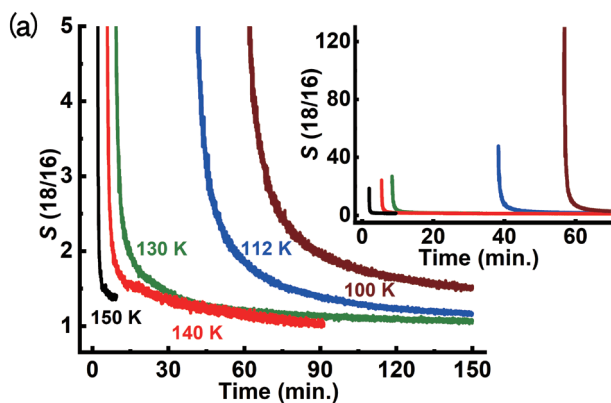


図 2 (a) CDC の $S(18/16)$ の時間変化の温度依存性。(b) 温度の関数としての CDC の 1% の細孔容積充填時の $S(18/16)$ (黒) と $S(18/16) > 2.5$ の時間 (青)

度なので、狭窄サイトを増大したナノ細孔性カーボンの開発が望まれる。

CDC の選択吸着挙動が一番顕著であるが、他のナノ細孔体でも類似の選択吸着性を示す。図 3 (a) 及び図 3 (b) に、ACF5, SWCNTox (1 nm) 及びゼオライト MFI の $S(18/16)$ の時間変化を示す。これらの変化は CDC のそれによく似ている。初期に重い同位体の $^{18}\text{O}_2$ が選択的に吸着され、時間が経つと選択性が失われる。ACF5 (細孔径 0.7 nm) は、長時間継続できる選択性を示し、120 分まで $S > 1.2$ を維持できる (挿入図 3 (a))。SWCNTox (1 nm) とゼオライトの吸着選択性にも明確な違いが見られる。SWCNTox (1 nm) は 60 分以上にわたって $S > 1.2$ を示すが、ゼオライト MFI ではわずか 30 分である (図 3 (b))。図 3 (c) は、ここで検討したナノ細孔体について、細孔容積の 1% 充填での $S(18/16)$ 値と、細孔構造及び細孔径との関係をまとめたものである。ACF と CDC は、さまざまな方向から分子がアクセスできるスリット状の細孔を持っているために、小さい細孔径のそれらは $S(18/16)$ が大きい。ゼオライト MS5A と MFI は、細孔径が小さい 1 次元細孔であるために、スリット型細孔に比べてアクセスが悪く、 $S(18/16)$ は小さいとみられる。1 nm 細孔径の円筒状の細孔を持つ SWCNTox はゼオライトより大きな $S(18/16)$ を示す。大まかには前述のように理解できるが、 $S(18/16)$ をナノ細孔構造と厳密に関連づけることは今後の課題である。これらの $^{18}\text{O}_2$ 選択吸着性は、ACF5 を充填した吸着カラムを用いる破過実験についても確認されているので、応用性はあると言える¹⁵⁾。

4. 核量子効果による選択的平衡吸着の機構

CDC について $^{18}\text{O}_2$ と $^{16}\text{O}_2$ の平衡吸着等温線を異なる温度で測定し、等量吸着熱 (q_{st}) を充填率の関数として求めた。すべての吸着等温線は、IUPAC 分類¹⁶⁾ のタイプ I であり、酸素分子は小さなマイクロ細孔に吸着されることがわかった。大事な点は、 $^{18}\text{O}_2$ の q_{st} が $^{16}\text{O}_2$ の q_{st} よりも 0.2 kJ/mol だけ大きいこと、及びいずれの O_2 の q_{st} もバルク酸素の凝縮熱の 2 倍程度であることである。したがって、平衡状態で両吸着酸素ともに、凝縮状態よりも安定な状態にある。特に $^{18}\text{O}_2$ がより強くナノ細孔に吸着されて

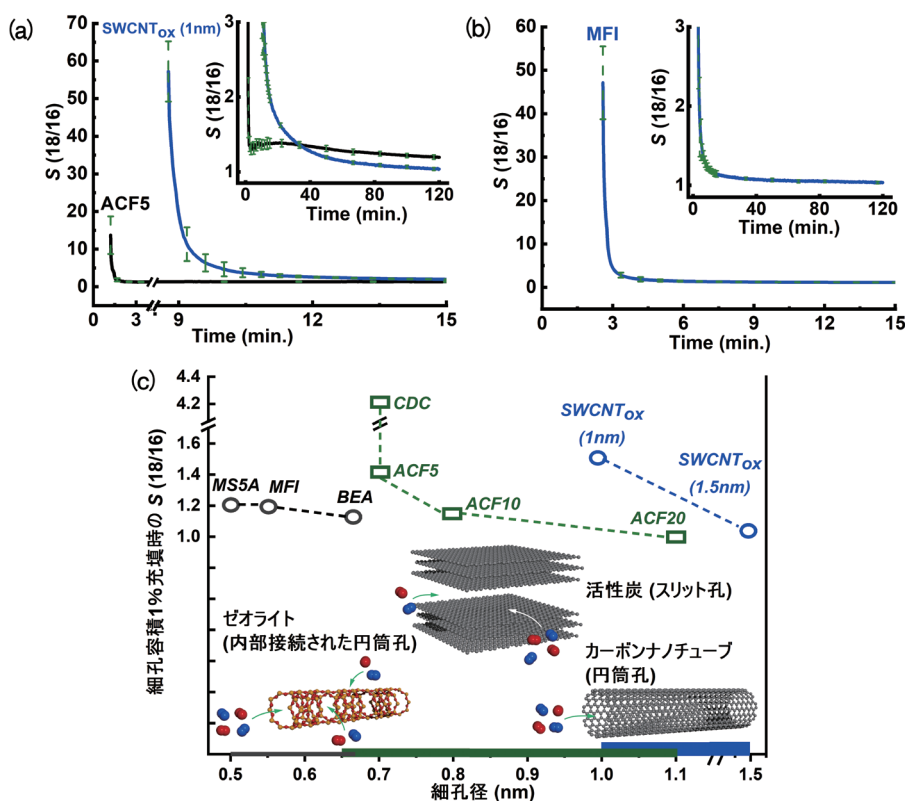


図3 (a) ACF5, SWCNT_{ox} (1 nm), 及び (b) ゼオライト MFI の $S(18/16)$ の初期における時間変化

挿入図は、 $S(18/16)$ の長時間での変化を示している。(c) 細孔容積 1% 充填時における $S(18/16)$ と細孔構造との関連性。CDC と ACF はスリットポア (□), SWCNT_{ox} (1 nm) と SWCNT_{ox} (1.5 nm) は円筒ポア (○), MS5A, MFI, BEA は 3 次元に発達した円筒ポア (○) を持っている

いる。スリット細孔の場合では $^{18}\text{O}_2$ がより強く吸着されるサイトは、図 4 に示す細孔内の狭窄サイトと考えている。この狭窄サイトでは他の細孔空間よりも強い求引場ポテンシャルが働き、分子は高密度の固体様構造を形成する。更に外側からのアクセスもよくナノ細孔に高速で吸着されやすい。さて、この狭窄サイトで酸素分子が擬結晶様の構造を形成していると、吸着酸素集合体の量子核運動が集団的な核量子効果 (NQE) を引き起こすと考えられる。CDC の狭窄サイトについての理論計算は、細孔構造が明確ではないため困難である。共同研究者の J. Karl Johnson 教授らは、細孔構造が明確な SWCNT につき集団的な NQE がどのように酸素同位体の吸着に影響するかを理論的に検討した¹⁵⁾。それによると、90.2 K で相対圧 $P/P_0 = 0.12$ の条件下で、実験で用いた SWCNT のそれとほぼ等しい 1.02 nm のチューブ径の SWCNT の $S(18/16)$ が 1.164 ± 0.024 であった。この理論値は平衡吸着実験から得られた実験値に近く、この理論の妥当性を示している。この平衡状態の選択係数は前述の動的選択吸着係数よりはる

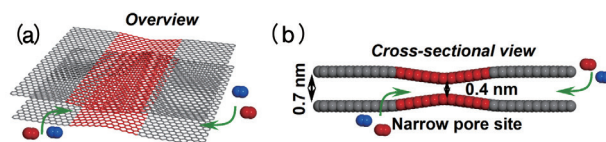


図4 CDCの細孔内の狭窄サイト

(<0.4 nm) の鳥観図 (a) と断面図 (b)。酸素同位体 ($^{18}\text{O}_2$ は赤, $^{16}\text{O}_2$ は青) が模式的に示されている

かに小さいが、これまでの各種方法による選択係数に比べると十分に大きい。動的吸着における選択性には、遷移状態のエネルギー差を含むために、平衡吸着よりも一層大きな選択性が得られていると考えている。しかし、これらを含め今後更なる検討は必要である。

5. おわりに

これまで分離が極めて困難であるとされてきた、比較的大きな分子量の酸素同位体について、ナノ細孔への低温吸着を用いると、吸着分離が可能であることが示された。特に動的吸着では $^{18}\text{O}_2$ 選択吸着性

が著しいので、応用への手がかりが得られたと言える。現状では CDC のようなナノ細孔性カーボンにおける狭窄サイトの絶対量が小さいので、細孔構造制御により狭窄サイトを増やす努力が必要である。また、本選択吸着原理はメタン同位体にも適用できることは実証済みである。今後同位体の研究者の方々との連携により、本研究が発展することが望ましい。

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST) CREST 「超ナノ空間設計による高機能革新材料の創製」プロジェクト、科学研究費補助金 (B) (17H03039) 及び JST OPERA プロジェクト (JPMJOP1722) の支援を受けた。

参考文献

- 1) Ametamey, S. M., *et al.*, *Chem. Rev.* **108**, 1501-1516 (2008)
- 2) Shackleton, N., *Nature*, **215**, 15-17 (1967)
- 3) Zhao, Y., *et al.*, *J. Proteome Res.* **9**, 3319-3327 (2010)
- 4) Francey, R. J., *et al.*, *Nature*, **327**, 495-497 (1987)
- 5) McInteer, B. B., *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **4**, 35-42 (1965)
- 6) Kim, J., *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 5431-5438 (2009)
- 7) Van Hook, W. A., *et al.*, *U.S. Patent*, 5,057,225. (1991)
- 8) Lauder, I., *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 620-630 (1947)
- 9) Tanaka, H., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7511-7516 (2005)
- 10) Kagita, H., *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **116**, 20918-20922 (2012)
- 11) Beenakker, J. J. M., *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 379-382 (1995)
- 12) Schmidt, R., *et al.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **02**, 788-794 (1992)
- 13) Hashimoto, S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2022-2024 (2011)
- 14) Garberoglio, G., *et al.*, *ACS Nano*, **4**, 1703-1715 (2010)
- 15) Sanjeev, K., *et al.*, *Nature comm.*, **12**, 546 (2021)
- 16) Thommes, M., *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051-1069 (2015)

(信州大学先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所)