

水と重水を効率よく分離できる多孔性配位高分子の開発



大竹 研一
Otake Ken-ichi



北川 進
Kitagawa Susumu

1 はじめに

水素 (H; 本稿では水素 H は質量数 1 の ^1H の意味で用いる) の同位体である重水素 (D) を含んだ水である重水は、現代社会には欠かせない重要な物質である。重水は、我々が身近に触れている水にも極微量に含まれている。しかし、軽水 (H_2O) と重水 (HDO , D_2O) とを分離して重水を製造するのは容易ではなく、莫大なエネルギーやコストがかかっている。本稿では、軽水と重水を分離する性質を示す多孔性材料の開発研究について紹介する。

2 軽水と重水

水素 (H; プロトン) の同位体には、重水素 (D; デューテリウム) と三重水素 (T; トリチウム) がある。天然存在比で見ると、水素が 99.985% を占めるのに対して、重水素は 0.015% のみであり、一方、半減期 12.32 年の放射性同位元素でもある三重水素は自然にはほとんど存在しない (天然存在比 10^{-18})¹⁾。重水は構造中に重水素を含んだ水であり、通常の水 (以下、重水と区別して“軽水”と呼ぶ) よりも比重が重いことから“重水”と呼ばれる。軽水は、 H_2O という分子式の表記のとおり、水素原子 2 個と酸素原子 1 個からできている。水素が重水素に置き換わった水として、半重水 (HDO) と重水 (D_2O) がある。実際、自然界の水には軽水だけでなく、微量の半重水と重水が含まれる。水分子は、

他の水分子と水素を素早く交換する性質があり、軽水と重水間での水素の交換反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$) における平衡定数は室温 (298 K) で $[\text{HDO}]^2 / \{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{D}_2\text{O}]\} = 3.85$ となっている。この交換反応のため、水中の重水はほぼ半重水の形となっている。1 L の水には約 0.3 mL の半重水と約 0.00003 mL の重水が含まれることが知られている。軽水、半重水、重水は、ほぼ同一のサイズを有しているが、物理的性質には微小な差異がある。これは主に重水素原子による同位体効果で、O-D 結合解離エネルギーは O-H 結合解離エネルギーと比べて、7.5 kJ/mol · bond ほど大きい。これを反映して沸点も、軽水 (100.0 °C) と半重水 (100.7 °C) と重水 (101.4 °C) と、それぞれ僅かな差があることが知られている²⁾。

重水は、原子力、医療、宇宙開発、科学研究の現場において利用される、現代社会においては欠かせない重要な化学物質である。特に原子力利用は重水の最大用途として知られている。中性子が重水中の重水素に吸収されずに衝突して速度を落とすことができるため、減速材として大量に使用され、原子炉や、減速中性子を用いる放射線治療において欠かせないものとなっている^{3,4)}。しかし、重水の生産には非常に大がかりな設備が必要で、莫大な消費エネルギーや電力消費を伴うため、生産コストが大きいことが長年の課題となっている。

3 重水生産の歴史

重水の発見はおおよそ 100 年前に遡る。1931 年に H.C.Urey が分光学的手法を用いて水素の同位体である重水素の存在を証明し、その酸化物である重水の存在が明らかとなった⁵⁾。その後、G. N. Lewis が、重水が軽水よりも僅かに電気分解されにくいことを見出し、大量の水の電気分解を繰り返すことで重水を取り出すことに初めて成功した⁶⁾。商業的な重水生産は、1934 年にノルウェーで電解法を用いた工場で年間約 2 t の重水の製造がされた⁷⁾。電解法は、軽水と重水の電気分解速度の差を利用した生産方法であり、莫大な電力の供給が必要なため、生産規模を拡大することが難しかった。1940 年中頃にはアメリカで蒸留法による年間 10 t を超える重水生産がされるようになった⁷⁾。蒸留法は、軽水と重水の沸点の微小な差を利用した方法であるが、蒸留工程を繰り返し行うための非常に大掛かりな設備と大量の燃料が必要となる。年間 100 t を超す重水生産は、1943 年に K-H. Geib と J. S. Spevack が二重温度交換硫化法 (GS 法と呼ばれる) を開発し可能となった^{7,8)}。この方法は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2\text{S}$ という水と硫化水素間の重水素交換反応の平衡定数 (K) が温度により異なることを利用した分離手法である。 K の値は、30 °C で 2.33、130 °C で 1.82 と、低温では重水素が硫化水素から水に、高温では水から硫化水素に移りやすくなる。このサイクルを低温塔と高温塔を接続したプラントをいくつも経由させ、水に含まれる重水素の割合を高めることができる。実際の重水製造プラントでは、蒸留法や電解法と GS 法を組み合わせで使用されていることが多い⁸⁾。しかし、これらの分離方法は、どれも分離係数が低いいため、非常に多くの工程数が必要で、大型の設備や大量の燃料・電力消費を伴っている。資源に乏しい日本では、重水は完全に輸入に頼っており、安全保障上の課題ともなっている。

一般にエネルギー消費が小さな分離精製の手法として、物理吸着を用いた“吸着分離法”が知られている。物理吸着とは、外部分子と吸着剤の細孔表面との間に働く分子間力 (ファンデルワールス力) により吸着する現象である。物理吸着は、加熱・減圧等の操作によって脱着が容易にできるという特徴がある。物理吸着による吸着分離法は、多孔性材料の

細孔とゲスト分子の親和性の違いを利用して、混合物から狙ったゲスト分子を吸着して分離する精製手法であり、省エネルギーな分離手法として知られている。もしも軽水と重水を区別して吸着挙動に差が生じるような多孔性材料を開発することができれば、低いエネルギーコストでの軽水と重水の分離が達成可能となり、開発が望まれてきた。

4 多孔性配位高分子

多孔性材料とは、ナノレベルの大きさの穴を数多く有する材料であり、例えば活性炭やシリカゲル、軽石、ゼオライトが挙げられる。これらの材料はナノサイズの細孔を通して外部物質を捕捉することができるため、浄水処理やガス分離材料、脱臭剤、乾燥剤など、身近な場面で広く利用されている。しかし、こうした従来の多孔性材料の合成は、通常、高温や高圧等が必要であり、細孔構造を分子レベルで設計・制御することが難しいことが課題とされてきた。一方で、1990 年の後半から、細孔構造や化学的性質をデザインして合成できる新しい多孔性材料である多孔性配位高分子が知られるようになった (図 1)^{9,10)}。多孔性配位高分子は、“Porous Coordination Polymer” の頭文字から PCP、もしくは、“Metal-Organic Framework” の頭文字から MOF と呼称される。PCP/MOF は有機分子と金属イオンを構成要素とした結晶性化合物で、無数のナノメートルサイズの穴が規則正しく並んだ構造を持つ。本稿の筆者は、この PCP/MOF が気体を可逆的に吸脱着する有用な材料であることを世界に先駆けて見出し¹¹⁾、いまやガスの分離・貯蔵を含む様々な応用において世界的に

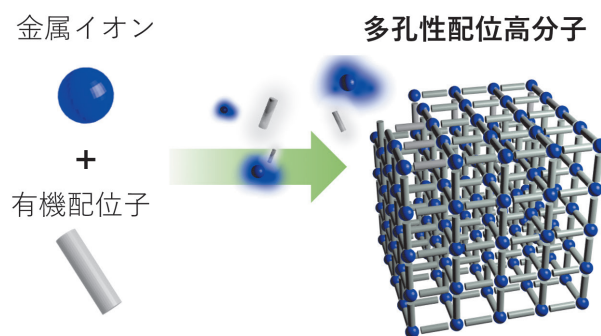


図 1 多孔性材料配位高分子 (PCP/MOF) の合成の概略図
多彩な金属や有機配位子から構造を構築できるため、これまでに 10 万種近くの PCP/MOF が報告されている

注目される材料として知られるようになった^{10,12)}。PCP/MOFは、構成要素（金属イオン種や有機配位子等）や合成条件の調整で、細孔の構造やサイズを分子レベルで設計して制御することができる。この設計性を利用することで、特定の分子に特化した吸着・分離特性を付与させることも可能である。ただし、形状やサイズ、物理的性質が酷似した化学種同士の認識や分離には、細孔構造が固い材料では限界があった。筆者は、一部のPCP/MOFが柔らかい結晶であり、ゼオライトとは異なる新しい性質を持っていることを予見し¹³⁾、ソフトな多孔性結晶（Soft Porous Crystal）と名付けた¹⁴⁾。そして、一酸化炭素と窒素のように極めて分離の困難な混合気体からも高い選択性を持って分離が可能であることを実証した¹⁵⁾。これにより、更に認識、分離が困難な混合ガスの分離の可能性を拓いた。

更に筆者の研究チームは、柔らかい結晶の概念を発展させ、局所的な柔軟性に注目した。PCP/MOF細孔内にゲート（扉）となる分子を意図的に組み込むことで、細孔内を通過するガス分子の速度や種類を制御することを見出した¹⁶⁾。細孔内に組み込まれた分子ゲートは、その分子運動の緩急が温度で制御でき、低温では分子運動が鈍くなるのでゲートが閉じて、温度が高くなると分子運動が盛んになりゲートが開くことになる。このため、分子ゲートを組み込んだPCP/MOFでは吸着量が温度に対して山を描くようにして変化する。この際、この分子ゲートを通過しやすい温度帯がガス種によって有意な差が生じることが分かった。これにより、細孔内を通過す

るガス分子の流量（拡散速度）の調整や、ガスの種類の選別が可能となった。この新しい分離メカニズムを利用すると、性質が非常に似通ったガス分子でさえも分離が可能となる。実際に、酸素とアルゴン、エチレンとエタンといった、分子サイズと沸点が近いために分離が難しいガスの組み合わせからも高効率な分離が実証された。筆者の研究チームはこのゲートの仕組みを更に発展させることで（図2）、分離が最も困難とされる軽水と重水の分離を目指して研究開発を進めた。

5 軽水と重水を分離可能なPCP/MOFの開発

室温において分子運動を示す多数の分子ゲート候補を設計してPCP/MOFに組み込み、軽水と重水の分離が可能なPCP/MOFを見出した¹⁷⁾。このPCP/MOFではイソフタル酸（ipa）と2,2-イミノジベンジル（IDB）から作成したトンボのような形をした配位子（IDB-ipa）をゲート分子の構成要素とした。IDB-ipaを銅イオンと反応させると緑色の微結晶が得られ、そのX線回折測定によってその構造が詳細に決定できた。このPCP/MOFは、約1nmのサイズの空間同士が水分子の大きさよりも少し小さいチャンネルによって連結したような細孔構造を持っている。このチャンネルの部分に、トンボ型配位子が分子ゲートとして位置しており、室温でトンボが羽根を動かすようにペコペコ振動する。この振動に連動してチャンネルの開口サイズが大きくなったり小さくなったりする性質がある。この開閉する分子ゲートにおいて、通過する分子と骨格との相互作用の強さの微妙な差によって、ゲートの通過速度に異なる分子間で変化が生じる。そのため、このPCP/MOF中では、軽水と重水が拡散する際の速度に差が生じ（図3(c)）、水分子の方が重水分子よりも2倍以上早く拡散できることが実験的に分かった。同様の細孔径を有しているゼオライトや、ZIF-7（PCP/MOFの代表例）に対しても同じ実験を行ったところ、軽水と重水の吸着速度間には差が生じなかった。このことから分子ゲートが重要な役割を果たしていることが示唆される。このPCP/MOFに軽水と重水の両方を含む蒸気にさらすと、軽水分子が優先的に細孔中に吸着され、分離係数は最大212にまで到達した。軽水と重水を区別する吸着材は史上初であり、従来法

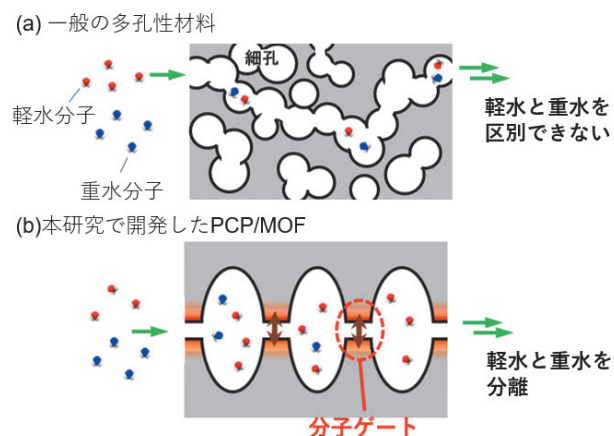


図2 分子ゲート機構による水分子と重水分子の分離のスキーム図

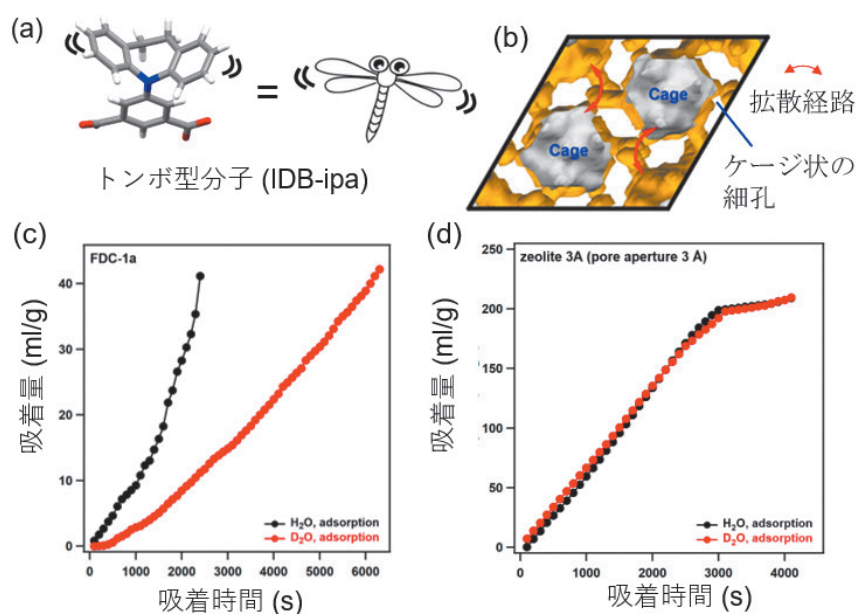


図3 (a) トンボ型分子の分子構造 (b) 開発した PCP/MOF の細孔構造 (c) 開発した PCP/MOF と (d) ゼオライトにおける軽水 (黒) と重水 (赤) の吸着量の時間変化

における分離係数に比べても 100 倍近く大きな値となった。この成果により、非常に分離が困難で、従来法では精製のために莫大なエネルギーやコストがかかっていた分子を、エネルギー消費を抑えて効率よく分離するための技術開発の実現に大きく近づいた。

6 まとめ

本稿では、軽水と重水の分離に初めて成功した多孔性材料の開発研究について紹介した。多孔性材料による軽水と重水の分離は従来不可能だと考えられてきたが、本研究結果により重水生産のための新たな方法を開拓できることが期待される。本稿でも紹介した分子ゲートを利用した分離機構は、細孔サイズや分子ゲートの調整によって、従来分離が困難であった様々な混合物の分離に応用できる可能性を秘めており、エネルギー効率の良い分離技術の開発の実現のために更なる研究を進めている。

謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学高等研究院物質－細胞統合システムの堀毛悟史教授（現 京都大学理学研究科、教授）、華南理工大学（中国）の Su Yan

博士課程学生と Gu Chen 教授、及び国立ナノ科学技術センター（中国）の Jiajia Zhen 助教らとの共同研究の成果である。また本研究は、JSPS 科学研究費補助金（JP18H05262, JP22H05005）の助成を受けて行った。

参考文献

- 1) I. Friedman, *Geochm. Cosmochim. Acta*, **4**, 89 (1953)
- 2) F. Steckel, *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 331 (1963)
- 3) M. P. Malkov, *Sov. At. Energy*, **7**, 613 (1961)
- 4) S. Kawabata, *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, **67**, S15 (2009)
- 5) H. C. Urey, *et al.*, *Phys. Rev.*, **39**, 164 (1932)
- 6) G. N. Lewis, *et al.*, *Phys.*, **1**, 341 (1933)
- 7) C. Waltham, *Phys. Can.*, **49**, 81 (1993)
- 8) H. K. Rae, *Sep. Hydro. Isotopes*, **68**, 1 (1978)
- 9) S. Kitagawa, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004)
- 10) A. U. Czaja, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1284 (2009)
- 11) M. Kondo, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1725 (1997)
- 12) M. Yao, *et al.*, *Faraday Discuss.*, **231**, 397 (2021)
- 13) S. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998)
- 14) S. Horike, *et al.*, *Nature Chem.*, **1**, 695 (2009)
- 15) Y. Sakata, *et al.*, *Science*, **339**, 193 (2013)
- 16) C. Gu, *et al.*, *Science*, **363**, 387 (2019)
- 17) Y. Su, *et al.*, *Nature*, **611**, 289 (2022)

（京都大学高等研究院 物質－細胞統合システム拠点）