

軽水と重水を分離可能な多孔性配位高分子

Separation of Water and Heavy water using Porous Coordination Polymers/Metal-Organic Frameworks

大竹研一，北川 進

京都大学高等研究院物質—細胞統合システム拠点

Ken-ichi Otake and Susumu Kitagawa

Institute for Cell-Materials Integrated Systems (iCeMS), Kyoto University Institute
for Advanced Study (KUIAS), Kyoto University

Heavy water contains deuterium (D), an isotope of hydrogen (H) essential to modern society. Small amounts of heavy water can also be found in the natural water we are familiar with. However, separating heavy water (HDO, D₂O) from its mixture with light water (H₂O) is challenging. The production of heavy water requires enormous energy and cost. This paper presents research on developing porous materials that separate isotopologue water mixtures.

1. はじめに

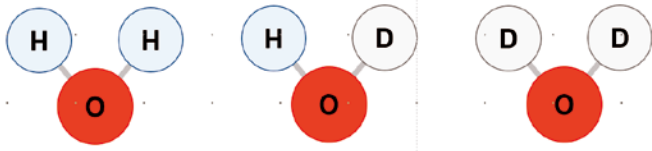
水素 (H) の同位体である重水素 (D) を含んだ水である重水は，現代社会には欠かせない重要な物質である．重水は，我々が身近に触れている水にも極微量に含まれている．一方で，軽水 (H₂O) と重水 (HDO, D₂O) とを分離するのは非常に困難であり，重水の製造には莫大なエネルギーやコストがかかっている．本稿では，軽水と重水を分離する性質を示す多孔性材料の開発研究について紹介する．

2. 水の同位体置換体

同位体は，原子番号が同じでありながら，中性子数の違いにより質量数が異なる原子のことを指す．水素 (H ; プロチウム) 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．水素は，電子 1 つと陽子 1 つから構成されているが，重水素は電子 1 つと陽子 1 つに加えて中性子を 1 つ含んでいる．三重水素は，中性子を 2 つ含んでいる．天然存在比でみると，水素が 99.985% を占めるのに対して，重水素は 0.015% だけであり，一方，半減期 12.32 年の放射性原子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]．地球上では重水素は殆どが“水”の形で存在している．

分子の一部が同位体に置き換わったものを同位体置換体 (アイソトポログ) と呼ぶ．水のアイソトポログが重水である．重水は，同位体を含んでいることが原因で，水 (以下，重水と区別して“軽水”と呼ぶ) よりも比重が重い．軽水は，H₂O という組成式の表記からも分かるように，その分子は水素原子 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分子のアイソトポログには，半重水 (HDO) と重水 (D₂O) がある (図 1)．自然界の水には軽水

だけでなく半重水と重水が含まれている。水分子は、他の水分子と水素を素早く交換をする性質があり、軽水と重水間での水素の交換反応は $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$ のように書けるが、この交換反応における平衡定数は室温 (298 K) において $[\text{HDO}]^2 / \{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{D}_2\text{O}]\} = 3.85$ である。こうした水素の交換反応のために、水中の重水はほぼ半重水の形で存在している。1L の水には約 0.3 mL の半重水



	水 (軽水) = H_2O	半重水 = HDO	重水 = D_2O
動的半径(Å)	2.641	2.641	2.641
融点 (°C)	0.00	2.04	3.82
沸点 (°C)	100.0	100.7	101.4
O-H(D) 結合距離 (Å)	1.01	-	0.98
O-H(D) 結合エネルギー (kJ mol ⁻¹ bond ⁻¹)	458.9	-	466.4

図1 水分子のアイソトポログの分子構造と性質

と約 0.00003 mL の重水が含まれることが知られている。なお、酸素にも安定な同位体があり、大部分を占める ^{16}O (天然存在比 99.762%) の他に、 ^{17}O (天然存在比 0.038%) と ^{18}O (天然存在比 0.205%) がある。酸素の同位体を含む水のアイソトポログも存在し、広義にはそれらも“重水”である。特に自然界の氷中や海洋中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の同位体存在比率は、気候や環境の影響を反映していることが知られてため、過去の気候変動に関する研究において ^{18}O を含んだ“重水”は重宝されている。これは、 ^{18}O を含む水のアイソトポログが水よりも蒸発しにくいので、気候によって海洋中の ^{18}O の比率が変動するためである。但し、狭義には、重水と言うと D_2O のみのことを指すことが多い。本稿でも以下、酸素の同位体を含んだ水のアイソトポログについては考慮せず、半重水 (HDO) と重水 (D_2O) として、それらについてのみ述べる。

軽水、半重水、重水はどれも大きさを含めてほぼ同じであるが、物理的性質には極微小な差異がある。これは主に重水素原子による同位体効果であり、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、 $7.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ bond}^{-1}$ ほど大きい(図1)。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、それぞれ小さな差があることが知られている [2]。

実は、重水は現代社会においては欠かせない重要な化学物質であり、原子炉、医療、宇宙開発、科学研究の現場において利用されている。特に原子力利用は重水の最大の用途である。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出来るため、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大量に使用されている [3,4]。ニュートリノ検出器における利用といった研究の場でも重要であり、重水を用いた検出器を有するニュートリノ天文台(カナダ)はニュートリノ振動発見に貢献した(2015年のノーベル物理学賞)。また、化学の研究で用いられる核磁気共鳴(NMR)測定では、試料の軽水素由来のシグナルを妨害しないために、重水もしくは重水を原料に合成される重溶媒が多用されている。しかしながら、重水は非常に高価である。次項で説明するように、重水の生産には非常に大がかりな設備が必要であり、莫大な消費エネルギーや電力消費を伴っており、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

1931年にアメリカの Harold C. Urey が分光学的手法から水素の同位体の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、Urey の博士課程学生時代の指

導教官でもあった Gilbert 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て、大量の水の電気分解を繰り返すことで重水の作成に初めて成功した [6]。重水が原子力の利用に重要であることが知られていたため、Lewis の報告から間もなく重水の大規模な生産法の開発が当時の先進国間で盛んに行われた。商業的な重水生産は、1934 年に始まっている。ノルウェーの企業ノルスク・ハイドロが電解法を用いた工場を建設し、年間約 2 トンの重水を製造をした [7]。電解法は、軽水と重水の電気分解のされやすさの差を利用した生産方法であるが、莫大な電力の供給が必要であり、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 トン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て、重水を生産する方法である。蒸留法では、蒸留工程を何度も繰り返す必要があり、非常に大掛かりな設備が必要で、大量の燃料が必要であった。年間百トンを超す重水生産は、1943 年に Karl-Hermann Geib と Jerome S. Spevack がそれぞれ二重温度交換硫化法 (GS 法として知られる) を開発して可能となった [7,8]。GS 法は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{HDS} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2\text{S}$ という水と硫化水素間における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。この重水素交換反応は K の値が、30 °C で 2.33、130 °C で 1.82 というように、低温では重水素が硫化水素から水に移りやすく、高温では重水素が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することで、水に含まれる重水素の割合を高めることが出来る。実際の重水製造プラントでは、上記の蒸留法や電解法と GS 法を組み合わせ使用されていることも多い [8]。しかし、これらの分離方法は、いずれも分離係数が低く、重水生産のための工程数は非常に多くなり (図 2)、その結果、大型の設備や大量の燃料・電力消費が必要となる。資源が豊富でない日本では独自の重水の生産がされておらず、完全に輸入に頼っている現状であり、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。物理吸着というのは、ゲスト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り、加熱・減圧等の操作によって容易に脱着が出来るという特徴がある。この対比として、イオン結合や共有結合等の強い相互作用により生じる吸着現象は化学吸着と呼ばれる。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

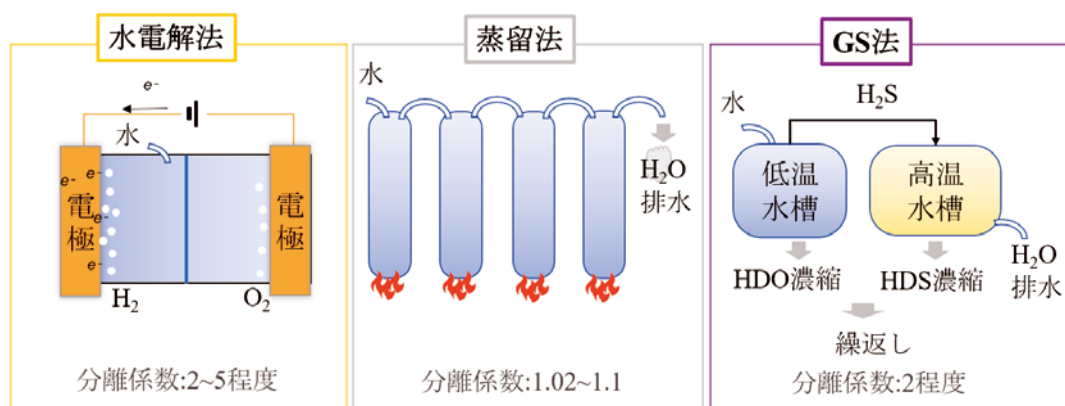


図2 重水の製造方法 (従来法)。分離係数とは、分離後の2成分の比を分離前のもので割った数値であり、分離が全く起きていない場合に分離係数は1となる。

ば、低いエネルギーコストで軽水と重水の分離が達成が可能となる。しかし、非常に性質が似通った軽水と重水を分離する多孔性材料は知られておらず、それを目指した研究開発自体も報告が無かった。著者らを含む研究グループは、誰も成しえなかった軽水と重水の分離が可能な多孔性材料の開発に挑んだ。

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、活性炭やシリカゲル、軽石、ゼオライトなどの例が挙げられる。こうした多孔性材料自体は古くから知られた材料であり、身近なところで多く活用されている。そのナノサイズの細孔で外部物質を捕捉することが可能であるため、浄水処理や、脱臭剤、乾燥剤、ガス分離材料、触媒の担体など、様々な場面で幅広く利用されている。

しかしながら、こうした従来の多孔性材料の合成には、多くの場合で高温や高圧などが必要であり、細孔構造を分子レベルでデザインしたり制御することが困難であった。一方で、1990 年の後半より、細孔構造や化学的な性質をデザインして合成することが可能な、多孔性配位高分子と呼ばれる新しい多孔性材料が知られるようになった(図3) [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繰り返し構造を持つ結晶性の化合物であり、無数のナノメートルサイズの穴が規則正しく整然と並んだ構造を持っている。本稿の著者は、この PCP/MOF が気体を可逆的に吸脱着を行う有用な材料であることを世界に先駆けて見出し [11]、今や PCP/MOF はガスの分離・貯蔵を含む様々な応用において世界中から注目される材料として知られるようになった [10,12]。1990 年後半までに合成・報告された配位結合ネットワークはゲストを抜くと構造が壊れる不安定なものであった(第1世代型)のに対して、吸着材としての応用が可能な剛直で強固な骨格を有する PCP/MOF (第2世代型)は、従来の活性炭やゼオライトなどの多孔性材料に対比して考えることができる。PCP/MOF は、構成要素(金属イオン種や有機配位子など)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、ある程度自在に制御できるという強みがある。すなわち、ゲスト分子と細孔壁との間に働く分子間相互作用の制御が可能であるため、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。しかし、形状やサイズ、物理的性質が酷似した化学種同士の認識、分離には細孔構造が固い材料では限界があった。著者は、この PCP/MOF はゼオライトとは区別しうる、柔らかい結晶としての新規な性質を持つことを早くから見出していた [13]。こうした性質を持つ PCP/MOF をソフトな多孔性結晶(Soft Porous Crystal)と名付け [14]、第三世代型 PCP/MOF として開発を進めた。第三世代型 PCP/MOF はゲストの吸脱着に選択的に応答して構造を変化させる性質がある。これにより、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

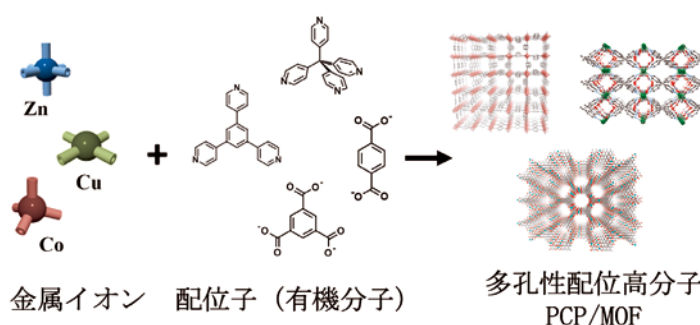


図3 PCP/MOF の合成の模式図。PCP/MOF は金属イオンと配位子が連結したネットワーク構造を持ち、その構成要素の組み合わせから多様な構造を構築可能である。

を実証した [15]. この成果を基盤として、さらに認識、分離が困難な混合系への挑戦に乗り出すことになった。

5. 分子ゲート機構の発見

著者(北川)の研究チームは、第三世代型 PCP/MOF の概念を発展させて、局所的な柔軟性に着目した。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コントロールできることを発見し、2019 年に発表すると大きな注目を集めた [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に対応し、温度によって開閉が制御される。低温では分子運動が鈍くなるのでゲートが閉じるが、温度が高くなるにつれ分子運動が盛んになりゲートが開くことになる。一方で、一般に温度が高くなるにつれて、吸着は起こりにくくなる。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。これによって、細孔内を通過するガス分子の流量(拡散速度)の調整や、ガスの種類の選別を可能となった。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出来る。実際に、分子サイズと沸点が似ていて分離が難しい組み合わせとして知られる、酸素とアルゴン、エチレンとエタンといったガスの組み合わせからも高効率な分離が達成されることが実証された。このゲートの仕組みをさらに発展させることで(図 4)、分離が最も困難とされる軽水と重水の分離を目指して、4 年に渡る研究開発に取り組んだ。

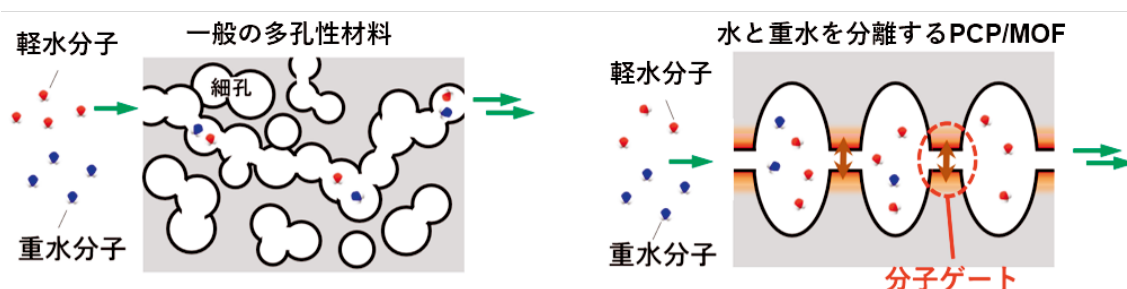


図 4 PCP/MOF の合成の模式図. PCP/MOF は金属イオンと配位子が連結したネットワーク構造を持ち、その構成要素の組み合わせから多様な構造を構築可能である。

6. 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、スクリーニングを行なったところ、研究チームはついに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様な形をした配位子(トンボ型配位子, IDB-ipa と示す)をゲート分子の構成要素として用いている。IDB-ipa を銅イオンと反応させることによって、目的の PCP/MOF が緑色の微結晶として得られた(図 5 (a) 真ん中) 得られた単結晶を用いた X 線回折測定の結果から、この試料の構造が詳細に決定できた。この PCP/MOF は、1 nm くらいの大きさの穴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(図 5 (a) 右). このチャンネルの部分には、トンボ型配位子が分子ゲートとして位置している。この分子ゲートは室

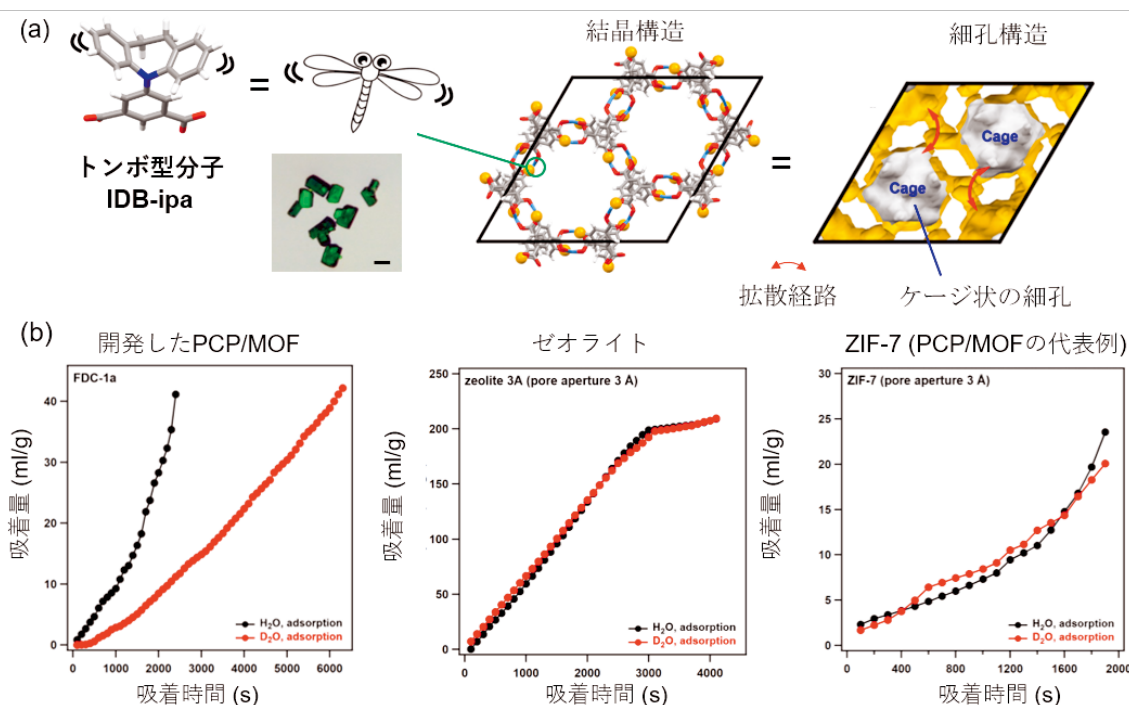


図 5 (a) トンボ型分子 IDB-ipa の分子構造 (左) と得られた PCP の結晶の写真 (真ん中), 及びその結晶構造 (右), (b) 開発した PCP や他の多孔性材料における軽水 (黒丸) と重水 (赤丸) の吸着量の時間変化. 開発した PCP では, 軽水分子と重水分子で材料に取り込まれるまでの時間に大きな差が生じた. 一方で, ゼオライト, ZIF-7 (PCP/MOF の代表例) においては, 差が見られない.

温で, トンボが羽根を動かすようにペコペコ振動 (flip-flop 運動) していて, そ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が生じて, ゲートの通過速度に異なる分子間で変化を生じることが出来る. 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 5 (b)), 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差が生じなかった. この結果も分子ゲートによる軽水と重水の分離機構を支持している. 実際に, 軽水と重水の混合物 ($\text{H}_2\text{O} : \text{HDO} : \text{D}_2\text{O} = 49.3 : 41.4 : 9.3$) 中にこの試料を 7 日間浸漬した後, PCP/MOF に吸着された混合物の組成を分析すると吸着材中で軽水が濃縮されていることが分かった ($\text{H}_2\text{O} : \text{HDO} : \text{D}_2\text{O} = 63.9 : 32.2 : 3.9$). さらに, この多孔性材料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入っていく, このときの分離係数を見積もると最大 212 にまで到達した. 軽水と重水を区別する吸着材の開発は, 史上初であり, また従来法における分離係数に比べて 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.

7. まとめ

本稿では, 軽水と重水を分離すること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．開発した PCP/MOF は，結晶中で細孔の間を分子ゲートが繋いでおり，この分子ゲートが室温で分子運動 (flip-flop 運動) によって開口サイズが変動しており，軽水と重水の細孔中での拡散速度に差を生じさせている．実験的な吸着測定や蒸気分離測定から，軽水と重水を分離できることを初めて実証することができた．また量子化学的な計算からも軽水と重水が分子ゲートを通過する速度に差が生じていることを支持している．しかし，分子ゲートを用いた分離の機構については未だに未解明なところもあり，分子ゲートにおける軽水分子と重水分子で生じる速度差の詳細な起源は明らかに出来ていない．水分子は量子トンネル効果 (微小な物体がある確率で障壁を通り抜けるという量子力学の現象) が生じるには重すぎる．また， D_2O は H_2O よりも拡散しやすいと考えられるため，量子ふるい分け効果といった点からも説明がつかない [18]．分離性能のさらなる向上を目指すためには，より詳細な解析や検討を必要としており，現在より詳細な機構解明に取り組んでいる．

本研究は，従来不可能だと考えられていた多孔性材料による軽水と重水の分離を実現したもので，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．ま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，他の低分子化合物の分離にも応用できる可能性を大いに秘めており，エネルギー効率の良い分離技術の開発の実現のためにさらなる研究を進めている．

謝辞

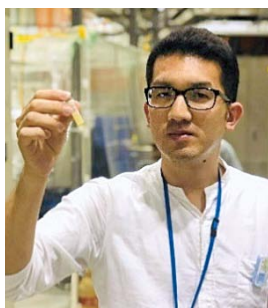
本研究は，京都大学高等研究院物質－細胞統合システム拠点の堀毛悟史准教授 (現・京都大学大学院理学研究科，教授)，華南理工大学 (中国) の博士課程学生の Su Yan 氏と Gu Chen 教授，及び国立ナノ科学技術センター (中国) の Jiajia Zhen 助教らとの共同研究の成果である．また本研究は，JSPS 科学研究費補助金 (JP18H05262, JP22H05005) の助成を受けて行った．また本研究における X 線回折測定は，SPring-8 の BL02B1/02B2 において，高輝度光科学研究センター (JASRI) のご協力のもと行われた (課題番号 2020A0649, 2020A1469, 2020A0617, 2021A1104) ．

参考文献

- [1] I. Friedman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 89 (1953).
- [2] F. Steckel, S. Szapiro, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 331 (1963).
- [3] M. P. Malkov, *Sov. At. Energy*, **7**, 613 (1961).
- [4] S. Kawabata, S. Miyatake, N. Nonoguchi, et al., *Appl. Radiat. Isot.* **67**, S15 (2009).
- [5] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **39**, 164 (1932).
- [6] G. N. Lewis, R. T. Macdonald, *J. Chem. 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, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [10] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1284 (2009).
- [11] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1725 (1997).
- [12] M. Yao, K. Otake, Z. Xue, S. Kitagawa, *Faraday Discuss.*, **231**, 397 (2021).
- [13] S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1739 (1998).
- [14] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nature Chem.* **1**, 695 (2009).
- [15] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, *Science*, **339**, 193 (2013).

- [16] C. Gu, N. Hosono, J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Science*, 363, 387 (2019).
 [17] Y. Su, K. Otake, J. Zhang, S. Horike, S. Kitagawa, C. Gu, *Nature*, 611, 289 (2022).
 [18] T. Heine, R. Q. Snurr, *Nature*, 611, 243 (2022).

著者略歴



大竹研一 (Ken-ichi Otake)

2011 年 3 月 京都大学理学部卒業
 2012 年 1-3 月 カルガリー大学 (カナダ) 化学専攻 訪問研究員
 2016 年 9 月 京都大学理学研究科 博士課程 修了
 2016 年 10 月 ノースウェスタン大学 (アメリカ) 化学専攻 博士研究員
 2018 年 8 月 京都大学 高等研究院 物質—細胞統合システム拠点
 特定助教



北川 進 (Susumu Kitagawa)

1974 年 3 月 京都大学工学部卒業
 1979 年 3 月 京都大学工学研究科 博士課程 修了
 1979 年 4 月 近畿大学 助教授
 1983 年 4 月 近畿大学 講師
 1986-1987 年 テキサス A & M 大学 (アメリカ) 化学専攻 訪問研究員
 1988 年 4 月 近畿大学 准教授
 1992 年 4 月 東京都立大学 教授
 1998 年 4 月 京都大学 工学研究科 合成生物化学専攻 教授
 2007 年 4 月 京都大学 高等研究院 物質—細胞統合システム拠点
 副拠点長
 2013 年 4 月 京都大学 高等研究院 物質—細胞統合システム拠点
 拠点長
 2017 年 4 月 京都大学 高等研究院 特別教授