

Press Release

2022年11月4日

京都大学アイセムス (高等研究院 物質 - 細胞統合システム拠点)

性質がそっくりな水と重水を効率よく分離 (水の同位体置換体の分離)

分子ゲートをつけた多孔性材料により実現

- ・ 多孔性材料に分子ゲートをつけることにより、水(H₂O)と重水(HDO、D₂O)の拡散速度に差をつけることに成功
- ・ 性質がそっくりな水と重水の分離が可能な多孔性材料を史上初めて開発

京都大学アイセムスの北川進拠点長・特別教授、堀毛悟史准教授、大竹研一特定助教らの研究グループは、中国華南理工大学のGu教授の研究グループと共同で、水（軽水またはH₂O）と重水（HDO、D₂O）の分離が可能な多孔性材料の開発に初めて成功しました。

同位体とは、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関係のことを言います。例えば、質量数が1である水素（H）の同位体には質量数が2である重水素（D）があります。自然界の水には、およそ0.02%（1万個に2個）の割合で、水分子の水素（H）が重水素（D）に置き換わった「重水」が含まれています。

重水は、原子炉の減速材としての利用に加え、放射線治療における医療応用、ニュートリノの検出や、研究の現場において溶媒として用いられるなど、現代社会には欠かせない物質です。しかし、水と重水はその性質がほぼ同じであるため、これまでは重水を分離して精製することが非常に困難でありました。従来知られている水と重水の分離方法^{※1}では、分離係数^{※2}が1.02～1.20程度（分離係数1.0は選択性がなく、分離の効率が悪いことを示す）であり、水と重水の分離のためには何度も蒸留を繰り返す、電気分解をするなど、莫大なエネルギーやコストがかかっていました。

本研究で開発した多孔性材料^{※3}は、有機分子と金属イオンからなるジャングルジム状のネットワーク構造でできており、内部にナノサイズの微小な筒状の細孔を無数に持っています。この多孔性材料の細孔に、細孔内を通過するガス分子の流量の調整や、ガスの種類の選別を可能とする「ゲート（扉）」の役割を担う分子を組み込みました。実際に、水と重水の分離を行ったところ、分離係数は212に到達し、従来法に比べて100倍以上の分離効率を示すことが分かりました。

今後、重水の効率的な精製や、重水のように精製のために莫大なエネルギーやコストがかかっている分子を、エネルギー消費を抑えて効率良く分離するための新規材料、効率的な分離技術開発への応用が期待されます。

本成果は米国東部時間 2022 年 11 月 9 日 (日本時間 10 日) に、英国科学誌「Nature」オンライン版で公開予定です。

1. 背景

多孔性材料は、我々の身近なところで吸着、分離、貯蔵といった様々な目的で利用されており、その代表例が活性炭やゼオライトです。それらは細孔構造の緻密な設計が難しく、分子レベルでの戦略を持って構造をデザインすることはできないという問題点を抱えています。一方で、研究チームはこれまでに、多孔性材料の一種である、多孔性金属錯体^{※4} (Porous Coordination Polymer: PCP または Metal-Organic Framework: MOF) について研究してきました。PCP は有機分子と金属イオンをパーツとした繰り返し構造をもつ結晶性の物質で、中には無数の小さい細孔が規則正しく整然と並んでいます。PCP は活性炭やゼオライトといった一般的な多孔性材料と異なり、細孔の構造、特にサイズや形を自在にデザインすることができます。しかし、そのしっかりした構造が逆にデメリットとなり、極めて大きさや性質の似た分子種の認識を行う細孔構造の実現 (極微調整) は困難でした。一方、静的な構造の適合能に加えて、PCP 内のガス分子の流れ (拡散) を制御というダブルの機能付与は超選択性の実現に必要な方策と考えられますがその実現は極めて困難で大きな挑戦課題となっていました。2019 年に、北川特別教授の研究チームは、PCP 細孔内に「ゲート (扉)」となる分子を組み込むことで、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報告しました (Science 誌)。本研究では、このゲートの仕組みを発展させ活用することで、最も困難とされる分離の一つである水と重水の分離を目指しました (図 1)。

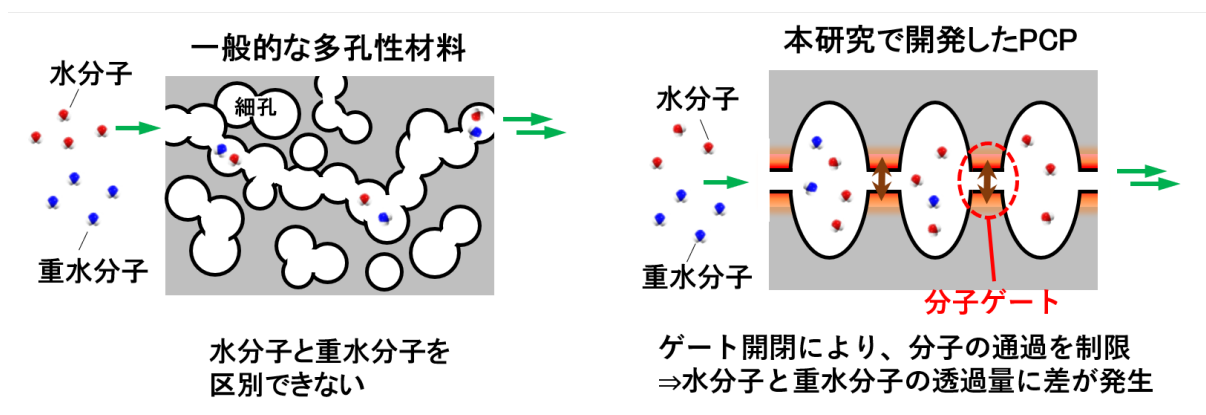


図 1. 本研究で開発した分子ゲートを持つ PCP の説明図

2. 研究内容と成果

研究チームは、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 (IDB-ipa) と銅イオンから新たな PCP を作成しました (図 2) 。トンボの羽のような構造が細孔のゲートの役割を果たし、フリップ運動 (ペコペコ振動する) することで、ガス分子の通過を制限します。このゲートを通しやすさは、通過する分子自身の大きさや PCP の骨格との相互作用の強さの微妙な差によって、変化を生じます。実際に計測したところ、開発した PCP 中では、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わかりました。実際に、この多孔性材料に水と重水の両方を含む蒸気にさらすと、水分子が優先的に細孔中に入っていくことがわかりました。このときの分離係数は最大 212 にまで到達しました。水と重水を区別する多孔性材の開発は、史上初であり、また従来法における分離係数に比べて 100 倍以上大きな値が得られました。

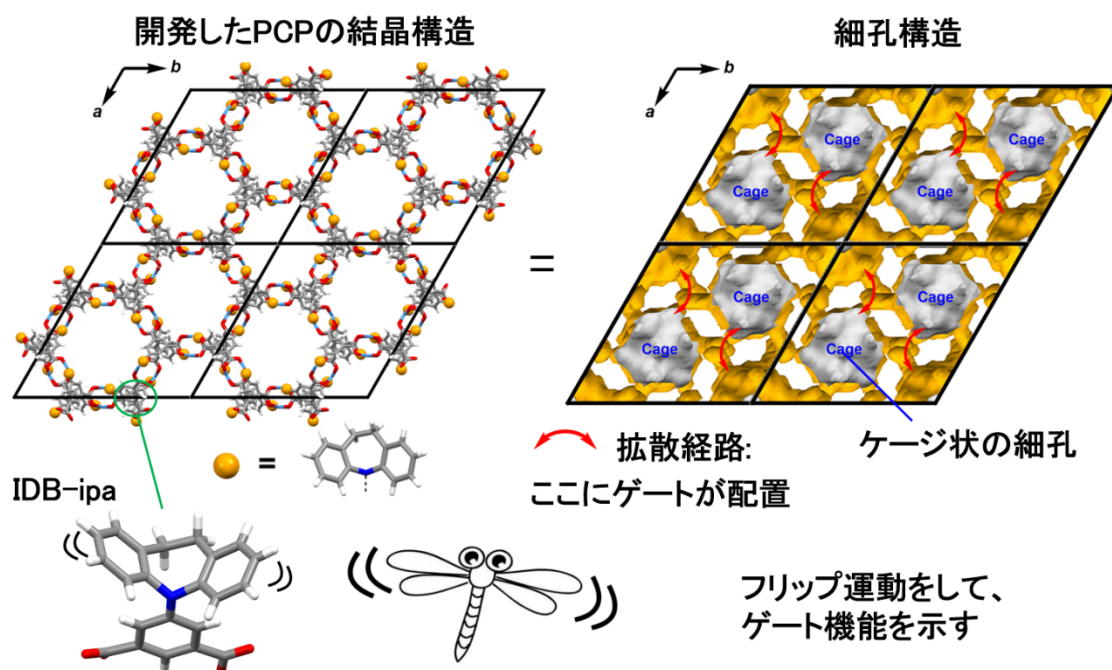


図 2 . 開発した PCP の構造

3. 今後の展開

今回の成果により、水と重水のように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一步近づきました。

4. 用語解説

※1 従来の重水(D₂O)の分離・精製法

重水の精製法としては、従来、二重温度交換法という硫化水素を介した水素と重水素の交換反応を用いる手法や、水と重水の1.4 °Cの沸点の差を利用した分別蒸留法、水と重水の電気分解のされやすさの違いを用いた電気分解法や、これらを組み合わせた方法などが知られています。

※2 分離係数

分離操作を行った後の2成分の比を、分離前の2成分の比で割った値のことを言います。分離係数は2成分の分離の際の効果を表す数値で、分離係数が1のときは分離がされていないことを表します。分離係数が低い場合、精製のために分離操作を繰り返し行う必要があることになり、精製のエネルギー消費やコストが大きくなります。

※3 多孔性材料

細孔が非常に多く空いている材料のことで、我々の身近なところで吸着、分離、貯蔵といった様々な目的で利用されており、その代表例が活性炭やゼオライトです。

※4 多孔性金属錯体

有機物と金属イオンが相互に結合し、三次元的な格子構造を形成した結晶性の多孔性の化合物。数Åから数nmの無数の細孔を有し、その細孔に様々な小分子を取り込むことができます。この機能を利用し、ガスの分離や貯蔵、細孔内部でのイオンの輸送、触媒などといった応用研究が盛んに行われています。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金のサポートを受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Separating water isotopologues using diffusion-regulatory porous materials”

(参考訳 : 拡散制御型多孔性材料を利用した、水の同位体置換体の分離)

著者 : Su Yan, Ken-ichi Otake, Jiajia Zhang, Satoshi Horike, Susumu Kitagawa, Gu Cheng

Nature | DOI: 10.1038/s41586-022-05310-y