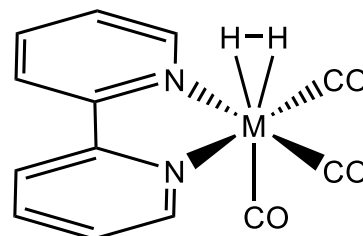


水素分子錯体を利用した軽水素-重水素分離

(東北大院理) 高石 慎也

shinya.takaishi.d8@tohoku.ac.jp

重水素(D)は、地球上での天然存在比が 0.002%程度と極めて小さいが、NMR 溶媒のみならず核融合反応における燃料や中性子の減速材としても重要である。軽水素分子(H₂, 沸点 20.6 K)と重水素分子(D₂, 沸点 23.8 K)の分離については、現在わずかな沸点の違いを利用した分留によって行われているが、この手法では水素を液化する必要があり、分離に大きなエネルギーを要するため、より効率的な分離方法が求められている。近年、多孔性配位高分子(Metal-Organic Frameworks)を用いた量子ふるい(Quantum Sieving)という手法が注目されている。これは、ゼロ点振動エネルギーの違いにより、H₂ 分子に比べてわずかに D₂ 分子のほうが小さいことを利用して極めて小さい細孔を用いることで分離しようとするものであるが、欠点として水素分子の物理吸着($\Delta H < 10 \text{ kJ mol}^{-1}$)を利用しているため、低温(77 K)にする必要がある点である。室温で水素を吸着するためには化学吸着を用いる必要があるが、水素吸蔵合金などでは、逆に吸着が強すぎる($\Delta H > 100 \text{ kJ mol}^{-1}$)ため、脱着に加熱を要する。我々は、物理吸着と化学吸着の中間的な吸着エンタルピーをもつ物質として水素分子錯体と呼ばれる物質に着目した。この錯体は、水素分子(H₂)が解離することなく金属イオンに side-on 型で配位結合する錯体であり、配位環境を制御することで吸着エンタルピーを制御することが可能である。水素分子の吸着エンタルピーが 20 kJ mol⁻¹ 程度(標準ギブス自由エネルギー変化が $\Delta G^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度)のものも合成可能であり、このような錯体では、室温・常圧付近で可逆的に水素分子の吸脱着が可能であると考えられる。本研究では、水素分子金属錯体を MOFs 中



に固定化することにより、常温で可逆的に水素分子を吸脱着する錯体を合成し、同錯体における H₂, D₂ の吸着エネルギー差を利用した分離を行うこと目的とした。まず、候補となる錯体 (上図) について、Gaussian を用いた量子化学計算を行ったところ、M = Mo において H₂ の吸着では $\Delta G^\circ = -7.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、D₂ の吸着では $\Delta G^\circ = -7.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ という値を得た。次に UiO-67 と呼ばれる MOF の骨格に組み込むことを試みた。現在のところ、水素分子錯体を MOF 中に固定化することには成功していないが、現在行っている様々な試みについて当日発表する予定である。