



## 応用物理学会春季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 3月 13日

グラフェンの量子トンネル効果による水素同位体分離

Hydrogen Isotope Gas Separation by Quantum Tunneling Effect of Graphene

# 原子一個分の厚さの「グラフェン」を活用し、 半導体製造・医薬品開発・核融合発電に欠かせない 重水素の新たな精製技術を実証

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 表面界面科学研究グループ

保田 諭

### 【発表概要】

- ・ 1原子層の厚さのグラフェンで水素と重水素を効率よく分離可能であることを実証。
- ・ 量子トンネル効果により、グラフェンによる水素・重水素の分離能が発現することを証明。
- ・ 半導体の開発に必須の材料であると同時に、未来のエネルギー源として期待される核融合や、重水素化医薬品の創薬に至るまでの幅広い分野で活用可能な、重水素の安価な精製法である。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 表面界面科学研究グループの保田 諭氏は、1原子層のグラフェン（※1）を活用し、水素同位体イオンの量子トンネル効果（※2）を利用した新たな重水素分離法を開発した。今回開発した新しい分離法は、極低温環境が必要な従来の精製法とは異なり、常温で高効率に水素と重水素を分離できること、またすでに普及している技術・装置が流用可能であることから、安価な重水素の精製法となる可能性がある。半導体や光ファイバーの能力向上に必須であり、将来的には重水素化医薬品や核融合のエネルギー源としても利用が可能な、重水素の安価な精製法として期待される。

## 【詳細】

### 1原子層のグラフェンを活用し、常温で高効率に重水素を分離

重水素 ( $D_2$ ) は水素 ( $H_2$ ) の同位体 (※3) であり、半導体集積回路の高耐久化と光ファイバー伝搬能力の向上に活用されている。また今後は、重水素化医薬品 (※4) の開発や核融合 (※5) の主要燃料としても必要不可欠な材料として期待されている。

重水素の製造法の一つである「深冷蒸留法 (※6)」は、原料となる水素と重水素の混合ガスから重水素を分離する手法であり、古くから利用されている。しかしながら、精製時に摂氏マイナス250度程度の極低温に冷やす必要があることや水素と重水素を分離する能力である「H/D分離能」が小さいため、製造時のコストパフォーマンスの低さが長年の課題となってきた。半世紀以上に渡ってより安価な重水素の精製法が検証されてきたが、まだ実用化には至っておらず、新たな分離機構による画期的な精製法の開発が急務となっていた。

炭素原子がハチの巣構造に並んだ、原子1個分の厚みしかないグラフェンは原子層材料の代表的な材料である。近年、A.K.Geim博士らの研究成果 (※7) により、グラフェンは常温で重水素イオン ( $D^+$ ) よりも水素イオン ( $H^+$ ) を多く通す「イオンふるい」としての性質があることが示唆され、この機能を、重水素の精製のための分離膜として利用することが検討されてきた。しかし、1原子層のグラフェンは扱いづらく、H/D分離能の検証実験があまり行われていない。実験的確認が得られていないばかりか、その分離メカニズムについても詳細は明らかになっていなかった。

そこで保田諭氏らの研究グループは、水素と重水素を容易に生成可能な固体高分子形電気化学デバイスを利用して精密な検証実験を行った。同時に理論的検証も行い、その分離メカニズムに迫った。その結果、グラフェンを介した  $H^+$  と  $D^+$  の量子トンネル効果でそれらイオンの質量差に起因する“すり抜け量”の違いにより、常温かつ高い分離能が発現することを明らかにした。

### 既存装置を活用した実験と理論計算で効果を実証

実験には固体高分子形電気化学デバイスを活用した。このデバイスは固体電解質膜を用いたもので、電気化学反応により水素と重水素を容易に生成可能だ。この固体電解質膜にグラフェンを貼り付け、その上にパラジウムの金属膜を蒸着した二重構造の陽極を作製した。「固体の電解質膜の上に1原子層の厚みしか持たないグラフェンを貼り付けて固定することで扱いが容易になります」と保田氏は話す。

この陽極と陰極の間に電圧を加えると、陽極に供給される混合ガス中の水素と重水素はパラジウム膜に吸収され、それぞれにイオン化してグラフェン側に放出される。このイオン化した水素 ( $H^+$ ) と重水素 ( $D^+$ ) がグラフェンを透過し、固体電解質膜に流れ、陰極で再度水素と重水素、重水素化水素 (HD) などの水素同位体ガスとなり放出される。このグラフェンを透過する過程で

“ふるい”にかけられた水素イオンと重水素イオンの量は、陰極で放出される水素同位体ガスの量をガス分析により解析することで評価することができる（図1～図3）。

この装置により、陰極で観察された水素同位体ガスを定量評価した結果、陰極からは重水素よりも水素が多く放出されることが明らかとなった。比較検証のため、固体電解質膜にグラフェンを貼り付けずパラジウム膜のみからなる陽極を使用した場合は、陰極からは水素があまり放出されないことが示された。これらの結果から、グラフェンが水素同位体イオンに対して“イオンふるい”としての機能を持ち、高いH/D分離能を持つ事実が明らかになった。

この実験結果について様々な理論モデルを考慮して検証を行った結果、水素イオンと重水素イオンがグラフェンを量子トンネル効果によってすり抜けること、またその質量差に起因してすり抜け量が大きく変わることによって高いH/D分離能が発現するモデルによって、実験結果をもっともよく説明できることが分かったという。

## 低コストでの重水素量産が広げる可能性

グラフェンを介した水素同位体イオンの量子トンネル効果を利用した重水素分離法は、動作条件によっては従来手法の10倍以上もの高いH/D分離能を示し、また従来手法のように極低温環境が必要ないため、製造コストの大幅な削減が期待される。さらに特筆すべきことは、研究で用いた評価システムに、すでに商用利用されている燃料電池や水電解といった固体高分子形電気化学デバイスを用いている点である。商用利用されているデバイスを用いて検証ができたことは、同研究が社会実装への高いポテンシャルを持つことを示唆している。

「本研究で用いた固体高分子形電気化学デバイスはグラフェンのH/D分離能やそのメカニズムの検証で用いましたが、そのまま重水素を精製するデバイスとしても用いることができます」と保田氏は話す。

実用化に向け、生産コストをさらに下げるために、グラフェン以外の原子層材料も検討しながら、さらなる高分離能の膜の開発を進めているという。

「重水素を低コストで国内生産できるようになれば、国内の半導体産業や医薬品開発分野において大きなメリットになり、重水素化医薬品や核融合といった将来的な研究分野の開発にも弾みがつくものと期待されます」（保田）

## 【注釈】

※1 **グラフェン** 炭素原子からのみなるシート状のナノ材料。炭素原子が六角形に並んだ構造であり、その厚さは一原子分しかない。電気・熱伝導性が高く、引張強度も高いなどの特徴を持つため、様々な分野において注目され研究されている。

※2 **量子トンネル効果** 軽い粒子の波動性の特徴によって、エネルギーを必要とせずに反応に必要なバリアをすり抜ける現象。水素と重水素のイオンがグラフェンを抜けるためには、活性化障壁と呼ばれる“山”を越える必要があり、そのためには特定のエネルギーが必要となる。一方では水素と重水素のイオンは軽い粒子であるため、物質の波動性の特徴によりエネルギーを必要とせずにバリアをすり抜けられる。この際にはより軽い水素イオンが、重水素イオンよりも多くすり抜ける。この現象が量子トンネル効果と呼ばれる。量子トンネル効果は、すり抜ける対象となる物質のバリアの幅が狭いほど顕著であり、一原子の厚さであるグラフェンで効果的に発現する。

※3 **重水素** 通常の水素には原子核を構成する中性子が無いのに対して、その同位体である重水素には中性子がある。そのため大きさはほぼ同じながら、重水素イオン ( $D^+$ ) は水素イオン ( $H^+$ ) の約2倍の重さとなる。

※4 **重水素化医薬品 (ヘビードラッグ)** 重水素で標識された医薬品。医薬品の代謝を受ける部位にあるC-H結合をより安定的なC-D結合に置換すると、代謝をより遅らせられる。そのため薬が体内で安定して効力を発揮する時間が長くなり、薬を飲む階数を減らして、副作用も抑えられる。

※5 **核融合** 水素のように軽い原子核同士が融合し、ヘリウムなどの重い原子核に変わる現象であり、太陽で起きている現象である。重水素 ( $D$ ) と三重水素 ( $T$ ) の原子核が融合するDT核融合反応では、ヘリウムと中性子ができる。核融合反応は非常に大きなエネルギーを発生するため、これを活用できるようになれば、人類はエネルギー問題から解放されるともいわれている。

※6 **深冷蒸留法** 物質の沸点の違いを利用して分離する方法。様々なガスを分離する手法として一般的によく使われている。水素と重水素の混合ガスを冷却させて液化し、この液体を加熱して一部を蒸発させると、沸騰しやすい水素がより多く蒸発するため、液体中の重水素の濃度が増える。このプロセスを繰り返すことで水素と重水素を分離する。

## ※7 A.K.Geim博士らの研究成果

常温で $H^+$ が $D^+$ よりも多く抜ける性質については、次のような報告がある。

A. K. Geim et al., Science 351, 68 (2016)

A. K. Geim et al., Nat. Commun., 8, 15215 (2017)

Y. An et al., Adv. Mater., 32, 2002442 (2020)

ちなみにA. K. Geim博士は「二次元物質グラフェンに関する革新的な実験」で2010年のノーベル物理学賞を受賞している。

【図】

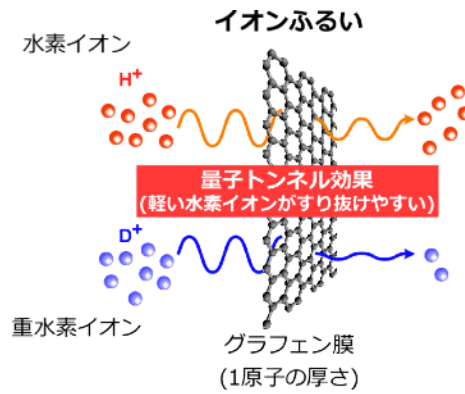


図1 グラフェンが常温でH/D分離能を持つことを実証。  
水素イオン重水素イオンの分離機構を説明。低コストのD<sub>2</sub>精製法として期待される。

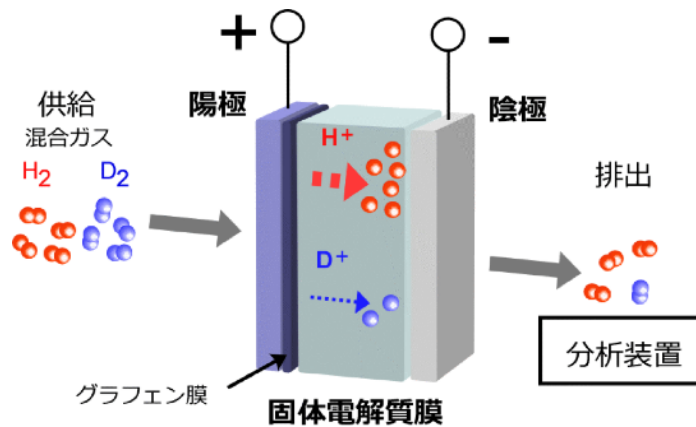


図2 水素ポンピング法によるグラフェンのH/D分離能の評価の概念図。

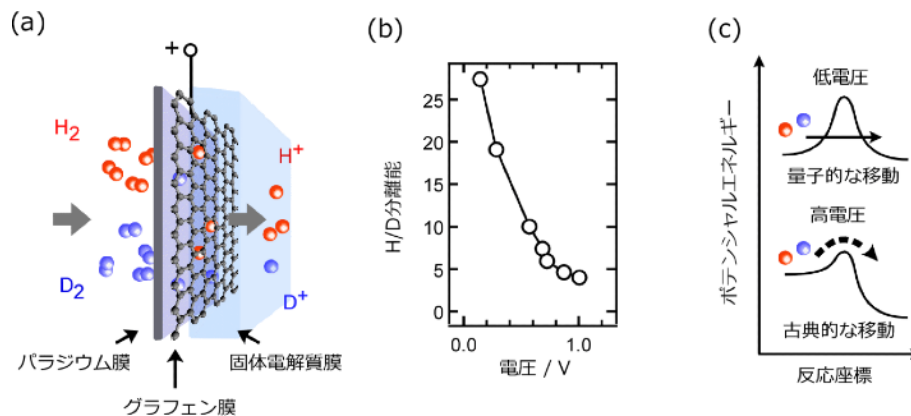


図3 (a) グラフェンを通すと常温で高いH/D分離能を発現。(b) 電圧を高くするとH/D分離能が低下していく。  
(c) 電圧の低いときには量子トンネル効果によりイオンがバリアをすり抜ける。