

## 粘土鉱物による二酸化炭素の『呼吸現象』を発見

～効率的な二酸化炭素の分離膜等への応用に期待～

平成25年12月4日

独立行政法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）若手国際研究センター（センター長：宮野 健次郎）の石原伸輔 ICYS-MANA 研究員と、同じく国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の井伊伸夫 NIMS 特別研究員らは、ハイドロタルサイト<sup>1)</sup>と呼ばれる粘土鉱物に含まれる炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) が、空気中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と数日レベルの早い交換を繰り返しており、あたかも粘土鉱物が二酸化炭素を呼吸しているような新現象を発見しました。
2. 地球温暖化へ懸念などから、地球規模での炭素循環の理解に関心が集まっています。炭素 (C) は、空気中や海中の二酸化炭素に含まれる他、植物・動物などの生命活動などを通じて、地球全体を循環しています。地球上で炭素を最も蓄えているのは炭酸塩とよばれる岩石群（約6京トン）であり、空気中（7200億トン）や海中（38兆トン）に含まれる量をはるかに凌ぎます。一方で、岩石である炭酸塩が風化して、地球規模での炭素循環に復帰するには100万年単位の時間がかかると従来は考えられていました。
3. 今回我々は、 $^{13}\text{C}$  同位体ラベル<sup>2)</sup> された炭酸イオン ( $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ ) を含むハイドロタルサイトを用いることにより、ハイドロタルサイト中の炭酸イオンが空気中の二酸化炭素と数日から一週間程度で入れ替わっていることを初めて観測しました。従来の炭素循環に対する考え方を大きく変える物質群を発見したことになります。空気中の二酸化炭素に含まれる炭素は98.9%が  $^{12}\text{C}$  で構成されていることから、赤外分光法により  $^{13}\text{C}$  と区別が可能です。
4. ガス吸着実験の結果から、ハイドロタルサイトの層間には、二酸化炭素のみを約4cc/gまで選択的に吸着するサイトが存在することがわかりました。興味深いことに、二酸化炭素よりも分子径の小さい窒素ガスは、この層間に入ることができません。理論化学（第一原理計算や密度汎関数理論計算）や核磁気共鳴分光法を駆使することで、ハイドロタルサイトに関する二酸化炭素の吸着・交換・脱離のメカニズムについて詳細な知見を得ております。
5. ハイドロタルサイトに類似した粘土鉱物は天然にも存在することから、本研究結果は炭素循環に関連する地球温暖化や炭素年代測定法のより正確な理解につながると考えられます。また、ハイドロタルサイトの構造最適化により二酸化炭素の吸着量や交換速度を向上させることで、効率的な二酸化炭素の分離膜や二酸化炭素の還元触媒担体などの次世代材料が開発できると期待しています。
6. 本研究結果は、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されます。

## 研究の背景

地球温暖化への懸念などから、地球規模での炭素循環の理解に関心が集まっています。炭素 (C) は、空気中や海中の二酸化炭素に含まれる他、植物・動物などの生命活動などを通じて、地球全体を循環しています。地球上で炭素を最も蓄えているのは炭酸塩とよばれる岩石群 (約6京トン) であり、空気中 (7200億トン) や海中 (38兆トン) に含まれる量をはるかに凌ぎます。一方で、炭酸塩が風化して、地球規模での炭素循環に復帰するには100万年単位の時間がかかると従来は考えられていました。

## 成果の内容

今回我々は、 $^{13}\text{C}$  同位体ラベルされた炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) を含むヒドロタルサイトをを用いることにより、ヒドロタルサイト中の炭酸イオンが空気中の二酸化炭素と数日から一週間程度で入れ替わっていることを初めて観測しました (図1)。従来の炭素循環に対する考え方を大きく変える物質群を発見したことになります。

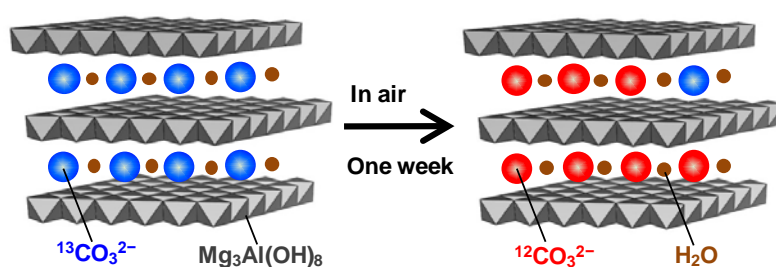


図1. ヒドロタルサイトに含まれる炭酸イオンと空気中の二酸化炭素の交換

$^{13}\text{C}$  同位体ラベル化されたヒドロタルサイトに含まれる炭酸イオンは C-O 伸縮吸収スペクトルを  $1329\text{ cm}^{-1}$  に示します。一方で、同位体ラベルされていないヒドロタルサイトでは、98.9%の炭素が  $^{12}\text{C}$  から構成されており、C-O 伸縮吸収スペクトルが  $1367\text{ cm}^{-1}$  に現れます (図2A)。 $^{13}\text{C}$  同位体ラベル化したヒドロタルサイトを空気中に放置すると、C-O 伸縮の赤外吸収スペクトルが  $1329\text{ cm}^{-1}$  から  $1367\text{ cm}^{-1}$  へと徐々にシフトしているのがわかります (図2B)。これにより、ヒドロタルサイト中の炭酸イオンが、空気中の二酸化炭素と交換していることがわかりました。また乾燥した空気下では交換過程が加速し、数日以内にてほぼ全ての炭酸イオンが入れ替わっていることが明らかとなりました。

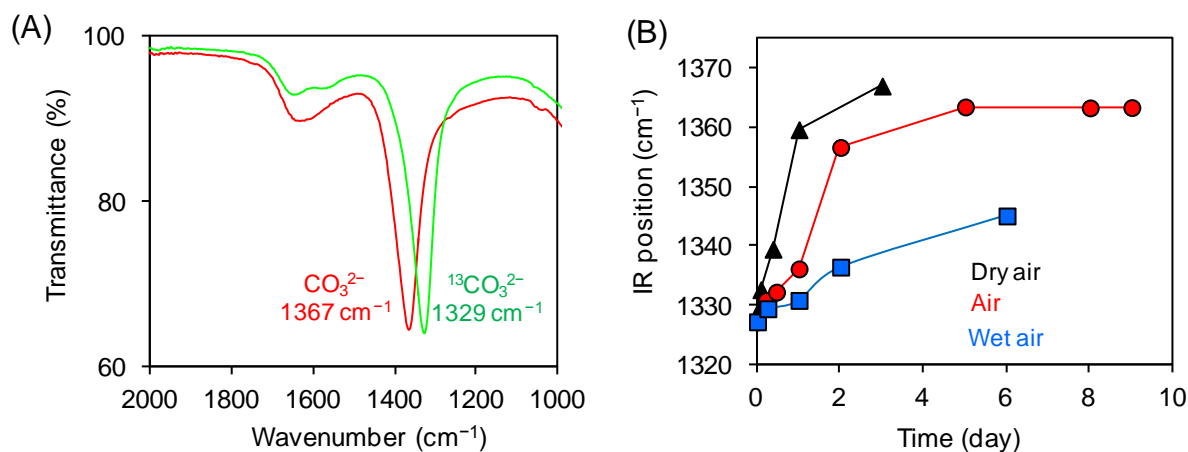


図2. (A)  $^{13}\text{C}$  ラベル化したヒドロタルサイトの赤外吸収スペクトル。(B) ヒドロタルサイトに含まれる炭酸イオンと空気中の二酸化炭素の交換過程

ガス吸着実験の結果から、ハイドロタルサイトの層間には、二酸化炭素のみを約 4cc/g まで選択的に吸着するサイトが存在することがわかりました（図3）。興味深いことに、二酸化炭素よりも分子径の小さい窒素ガスは、この層間に入ることができません。

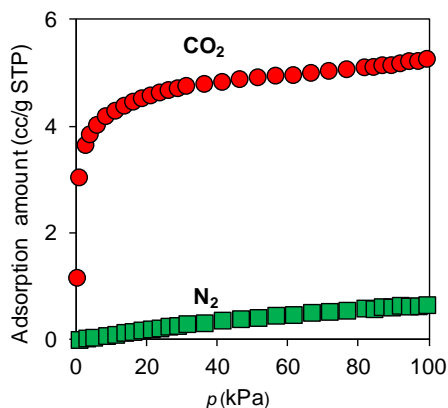


図3. ハイドロタルサイトへの二酸化炭素と窒素ガスの吸着実験（室温下）。

理論化学（第一原理計算や密度汎関数理論計算）を駆使することで、ハイドロタルサイトにおける二酸化炭素の吸着・交換・脱離のメカニズムについて詳細な知見を得ております（図4）。ハイドロタルサイト層間の炭酸イオンは、水分子との間に2次元状の水素結合ネットワークを形成しています。空気下では、水素結合ネットワークに隙間（図4下、点線部位）があいており、この隙間が空気中からの二酸化炭素の取り込みに寄与しているものと予想されます。また、核磁気共鳴分光法を用いた解析から、ハイドロタルサイト層間の炭酸イオンは分子の運動性がとても高いことがわかりました。これは、炭酸イオンの反応性が高いことを意味しており、空気中の二酸化炭素との交換反応において重要であると考えられます。

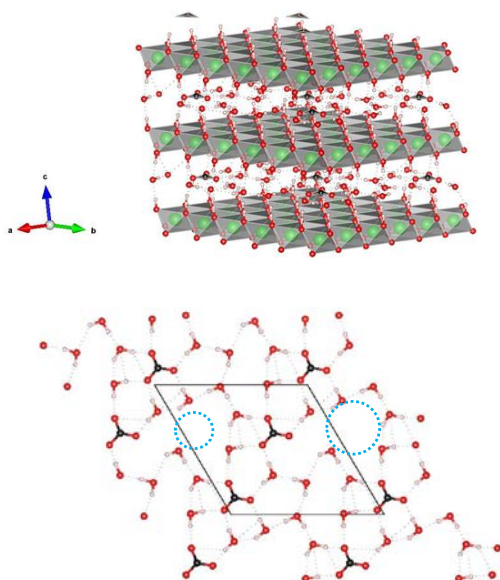


図4. 理論計算によるハイドロタルサイトの最適構造。

## 波及効果と今後の展開

ハイドロタルサイトに類似した粘土鉱物は天然にも存在することから、本研究成果は炭素循環に関連する地球温暖化や炭素年代測定法のより正確な理解につながると考えられます。また、ハイドロタルサイトの構造最適化により二酸化炭素の吸着量や交換速度を向上させることで、効率的な二酸化炭素の分離膜や二酸化炭素の還元触媒担体などの次世代材料が開発できると期待しています。

## 掲載論文

題目 : Dynamic Breathing of CO<sub>2</sub> by Hydrotalcite

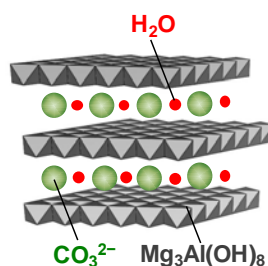
著者 : Shinsuke Ishihara,\* Pathik Sahoo, Kenzo Deguchi, Shinobu Ohki, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Jan Labuta, Jonathan P. Hill, Katsuhiko Ariga, Ken Watanabe, Yusuke Yamauchi, Shigeru Suehara, and Nobuo Iyi\*

雑誌 : Journal of the American Chemical Society

## 用語解説

### 1) ハイドロタルサイト

別名、層状複水酸化物。構造式  $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$  を有する粘土鉱物であり、天然にも産出するが、人工的にも安価に合成が可能である。正に帯電した  $Mg_3Al(OH)_8$  の水酸化物層と層間の炭酸イオンおよび水から構成される。



### 2) <sup>13</sup>C 同位体ラベル

炭素 13 (<sup>13</sup>C) は、6 個の陽子と 7 個の中性子から構成される炭素の安定同位体である。地球上では全炭素の約 1.1% を占め、残りの炭素は 6 個の陽子と 6 個の中性子から構成される炭素 12 である。炭素 13 と炭素 12 は、赤外分光法や質量分析法などにより区別が可能である。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 若手国際研究センター (ICYS)

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

ICYS-MANA 研究員 石原 伸輔

E-mail: [Ishihara.Shinsuke@nims.go.jp](mailto:Ishihara.Shinsuke@nims.go.jp)

TEL: 029-851-3354 (内線 8312)

URL: [http://www.nims.go.jp/mana/people/icys\\_mana\\_researcher/s\\_ishihara/index.html](http://www.nims.go.jp/mana/people/icys_mana_researcher/s_ishihara/index.html)

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

NIMS 特別研究員 井伊伸夫

E-mail: [Iyi.Nobuo@nims.go.jp](mailto:Iyi.Nobuo@nims.go.jp)

TEL: 029-860-4357

URL: [http://samurai.nims.go.jp/IYI\\_Nobuo-j.html](http://samurai.nims.go.jp/IYI_Nobuo-j.html)

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017