



平成 25 年 8 月 26 日

東京工業大学広報センター長

大谷 清

## ありふれた物質の表面で 二酸化炭素を室温で分解

—二酸化炭素の削減と再資源化に繋がる新技術として期待—

### 【要点】

- 二酸化炭素の分子を選択的吸着して一酸化炭素と酸素に分解
- 高温、高圧や光が不要
- 石灰とアルミナと電子から構成される電子化物の表面のユニークな性質

### 【概要】

地球温暖化の原因の一つと考えられている二酸化炭素の化学的分解は、二酸化炭素の削減手段の一つとして有望視されているだけでなく、二酸化炭素を炭素資源として転用できるという利点があります。しかし二酸化炭素は無極性で化学的に安定なため、室温で吸着させたり分解するのは困難です。

このような背景の中、東京工業大学の細野秀雄教授、戸田喜丈特任助教らのグループは、ロンドン大学 (University College London) の Peter Sushko 博士らと共同で、石灰 (CaO とアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) から構成される化合物 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下 C12A7) の構造の中に、電子を取り込んだ C12A7 エレクトライド (用語 1) が、二酸化炭素の分子を室温で選択的に吸着し、分解することを見出しました。この特性は電子を外部に極めて与えやすい性質を持ちながらも化学的に安定という、一般的には相容れない性質を併せ持つ C12A7 エレクトライドのユニークな物性に起因します。

本研究成果は、8 月 29 日に英科学誌 Nature Communications (ネイチャーコミュニケーションズ) に掲載されます。

### ●研究の背景

地球温暖化の原因の一つである二酸化炭素を削減する手法として考案されている化学的に二酸化炭素を分解する手法は、海洋や地中に貯留する物理的手法、光合成による生物的手法と比較して広大な土地が不必要な他、二酸化炭素の再資源化が可能といった利点があります。

しかし二酸化炭素は無極性分子であり、完全酸化されているため反応性は非常に低く、高温・高圧や、水素などの還元剤の使用無しではその分解は非常に困難であることが知られていません。1986年にハンガリー、セゲド大学の Solymosi 教授らによって、あらかじめアルカリ金属を吸着させ、仕事関数を低下させた金属の表面を用いて二酸化炭素を吸着させ、活性化させることで一酸化炭素を得るという報告がされていますが、実用を考慮した際、二酸化炭素の吸着に低温が必要な点と反応性が高いアルカリ金属を蒸着が必要という問題点がありました。

## ●本研究で得られた結果・知見

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下 C12A7) はアルミナセメントの構成成分の一つです。C12A7 は図 1 のように内径 0.4 ナノメートル程度の籠状の骨格が面を共有して繋がった構造をしています。この籠には 1/6 の割合で酸素イオンが含まれていますが、本研究グループでは 2003 年にこの籠中の酸素イオンを全て電子に交換できることを発見しました。籠中の酸素イオンを全て電子で交換した C12A7 (以下 C12A7 エレクトライド) は金属のように電気をよく流し、電子を外部に極めて与えやすい性質を持ちながら化学的にも熱的にも安定で容易に取り扱うことができます。(通常、電子を与えやすい物質は、アルカリ金属のように化学的にも熱的にも不安定なのが一般的です。)

この C12A7 エレクトライドを酸素、窒素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素雰囲気それぞれ室温で暴露すると図 2 に示すように二酸化炭素の吸着量がその他の気体の場合と比較して短い暴露量で飽和量に達することが分かりました。これは C12A7 エレクトライドが二酸化炭素を選択的に吸着していることを意味しています。また、二酸化炭素を飽和量吸着させた C12A7 エレクトライドを加熱し、脱離してきた化学種を調べた結果を図 3 に示します。図より、二酸化炭素を吸着させたにも関わらず、脱離してくる主要な化学種が一酸化炭素であることが分かります。このことから、C12A7 エレクトライドに吸着した二酸化炭素は一酸化炭素に分解するということが示されました。この、二酸化炭素の分解による一酸化炭素の脱離開始温度は  $200^\circ\text{C}$  以下と比較的低温であることから、二酸化炭素は C12A7 エレクトライド表面に吸着した直後に一酸化炭素と酸素に分解していることが示唆されます。第一原理計算 (用語 2) の結果から、C12A7 エレクトライド表面では二酸化炭素分子はそのまま吸着するよりも一酸化炭素と酸素に分解して吸着する方がエネルギー的に安定であることが示されました (図 4)。

## ● 研究の今後の展開・波及効果

今回の成果はカルシウム、アルミニウム、酸素といった地球の表面付近に豊富に存在する元素のみからなる安価な化合物 C12A7 エレクトライドのみを使用し、二酸化炭素を分解し、一酸化炭素を得られることを示しました。さらに C12A7 エレクトライドは二酸化炭素を選択的に吸着することから、排ガスなどに含まれる二酸化炭素の除去等の応用も期待できます。

一方で二酸化炭素を分解した際に生成する酸素が、一酸化炭素と比較して C12A7 エレクトライド表面に残りやすいことが実用化を目指す上での問題点となります。酸素を消費する別の化学反応と組み合わせて C12A7 エレクトライド表面に残った酸素を取り除くことが可能となれば触媒的な二酸化炭素の分解が実現すると期待しています。

本成果は内閣府総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援 (FIRST) プログラムにより、日本学術振興会を通じた支援の下で実施されたものです。また一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト (拠点形成型) の支援を受けました。

#### 【用語解説】

1. C12A7 エレクトライド: エレクトライド(電子化物)はイオン結晶の一種です。一般的なイオン結晶は正に帯電した正イオンと負に帯電した負イオンが電気的な相互作用で結びついて出来上がっています。イオン結晶中で特定の負イオンの位置を電子が占有する化合物をエレクトライドと称します。C12A7 エレクトライドは、2003 年に細野秀雄教授のグループによって**合成**されました。籠状の結晶骨格が正に帯電し、正イオンの役割を果たし、籠中に含まれる電子が負イオンの役割を果たします。一般的なエレクトライドは低温、真空中でのみ安定ではありませんが、C12A7 エレクトライドは例外で、室温以上、大気中でも安定です。
2. 第一原理計算: 実験データなどを使わないで非経験的に物性予想や、物理、化学機構の解明を行う計算手法を第一原理計算と呼びます。

**【論文名、掲載誌および著者】**

Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material

(和訳：無機エレクトライド表面における二酸化炭素の活性化及び分解)

掲載誌：Nature Communications (ネイチャーコミュニケーションズ)

著者：戸田喜丈, 平山博之, Kuganathan Navaratnarajah, Torrisi Antonio, Sushko Peter V.,  
細野秀雄

**【問い合わせ先】**

細野 秀雄

東京工業大学フロンティア研究機構 教授 (応用セラミックス研究所教授兼任)

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 郵便箱 S2-13

電話 045-924-5009、ファックス 045-924-5196

e-mail : hosono@msl.titech.ac.jp

戸田 喜丈

東京工業大学フロンティア研究機構 特任助教

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 郵便箱 R3-1

電話 045-924-5628、ファックス 045-924-5350

e-mail : y-toda@lucid.msl.titech.ac.jp

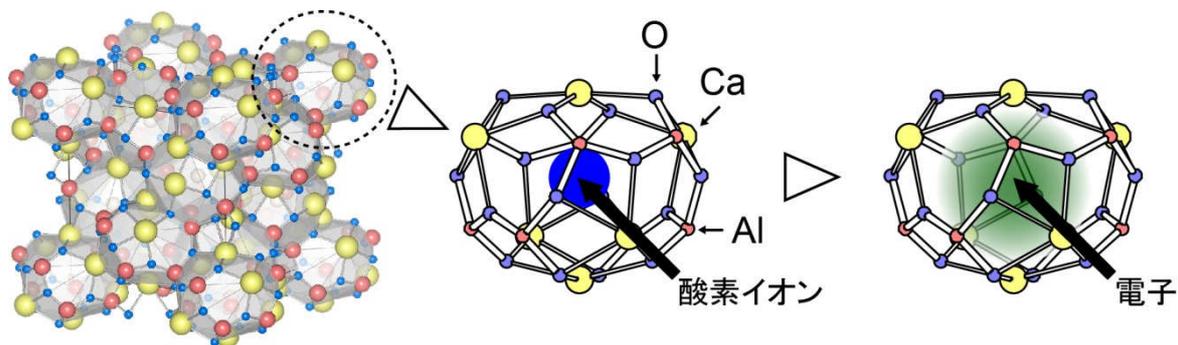


図 1. C12A7 の結晶構造。ナノメートルサイズのカゴから構成されています。カゴの内部には酸素イオン（青， $O^{2-}$ ）が入っています。C12A7 エレクトライドでは、カゴの内部に酸素イオンの代わりに電子（緑， $e^-$ ）が入っています。

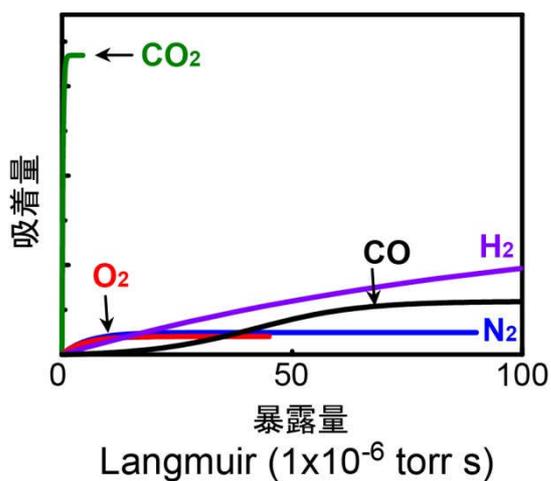


図 2. C12A7 エレクトライドにいろいろなガスを暴露した際の暴露量と吸着量の関係。少ない暴露量にも関わらず、二酸化炭素が他のガス種よりも選択的に多く吸着することが確認できます。

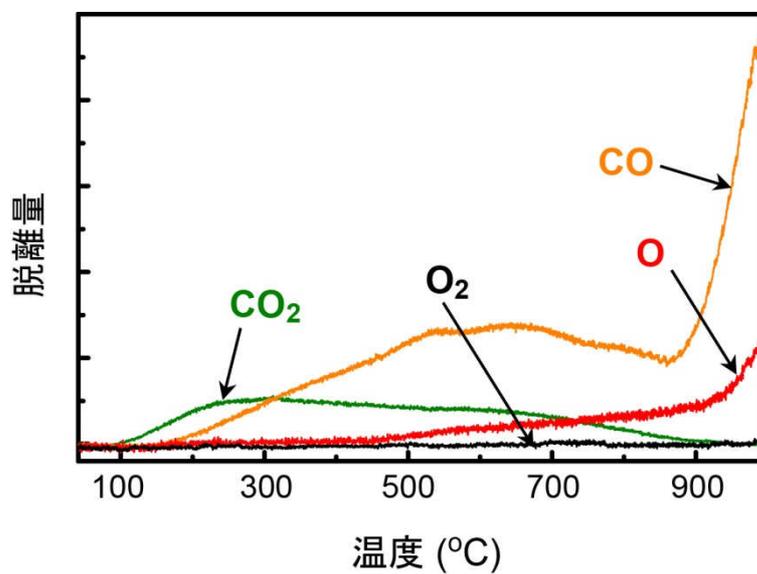


図 3. 二酸化炭素を飽和量吸着させた C12A7 エレクトライドを加熱した際の脱離する物質。一酸化炭素が主であることが確認できます。

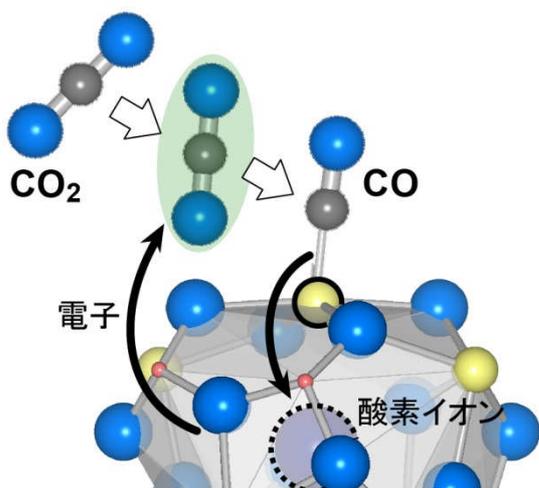


図 4. 第一原理計算による C12A7 エレクトライド上での二酸化炭素分解のメカニズム。C12A7 エレクトライドの表面で二酸化炭素の分子に電子が供給され、一酸化炭素と酸素に分解します。