

光駆動型 CO₂ 吸脱着モード変調性能における反応場のトポロジー効果

(静岡大*, 奈良先端大**, 成蹊大***)

○田代 啓悟*・水上 昌勇**・江口 心温***・里川 重夫***

1. 緒言

空気中や排気ガス中から二酸化炭素 (CO₂) を回収する CO₂ 濃縮技術は、カーボンリサイクルを構成する重要な主要プロセスの 1 つである。現在広く使用されている CO₂ 濃縮手法は CO₂ の炭酸カルシウム (CaCO₃) への変換であるが、CaCO₃ から CO₂ を取り出すために高温での加熱が必要となり、余分な CO₂ を排出する懸念点も併せ持つ。この課題に対し、光照射で化学構造を可逆的に変化させるフォトクロミック分子を利用した CO₂ 吸脱着システムが注目されている。その中で我々は、界面活性剤と粘土鉱物を利用して極性勾配反応場を構築する合理的な戦略により、フォトクロミック分子であるスピロピランをはじめ CO₂ 吸脱着システムに利用可能であることを見出した¹⁾。しかし、導入した全スピロピランの半数しか CO₂ 吸着に利用されていなかった。これは使用した粘土鉱物のモンモリロナイトが数 μm サイズのシート構造であるがゆえに、CO₂ がうまく反応場中を拡散できなかったためであると考えられた。

ラボナイト (LP) は底面と側面にそれぞれ負と正の電荷をもち、直径 25 nm、厚さ 0.92 nm のナノディスク構造を有する粘土鉱物である。LP は水に分散させた際に底面と側面が相互作用することで一義的なカードハウス構造を形成するため、適した反応場を構築するためにはナノディスクの配列制御が必須である。本研究では、LP と界面活性剤ミセルと相互作用させることでさまざまな高次構造 (トポロジー) の反応場を構築し、反応場のトポロジーがスピロピランの CO₂ 吸着能に与える影響について調査した。

2. 実験

任意の質量の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) を水 250 mL に加え 25 °C、600 rpm で攪拌溶解させた。攪拌状態の CTAB 水溶液に $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の 1,3,3-Trimethylindolinobenzopyrrolospiran (TIBS, Figure 1a) を含むクロロホルム溶液を加えた。TIBS クロロホルム溶液を可溶化した CTAB ミセル水溶液に 3.0 g の LP を徐々に加えることで分散させ、さらに 3 時間攪拌を続けた。得られた懸濁液を濾過、水洗した後 80 °C で一晩乾燥させることで目的の LP/CTAB-*x*/TIBS (*x*: 加えた CTAB の質量) を得た。

ガラスセル中に LP/CTAB-7/TIBS を加え、80 °C で 2 時間真空乾燥させた後、30 °C で CO₂ 吸脱着等温線を取得し、TIBS の CO₂ 吸着能を評価した。

3. 実験結果および考察

LP および LP/CTAB-*x*/TIBS の形状を透過型電子顕微鏡で可視化したところ、LP ではアモルファス凝集体が観測されたのに対し、LP/CTAB-*x*/TIBS では CTAB の濃度が増加するに伴って、球状、棒状の明確な高次構造を持つ自己集合体が観測された (Figures 1b–d)。CTAB 水溶液の粘度測定から、構築される反応場のトポロジーは界面活性剤ミセルの構造が転写されたものであると示唆された。LP/CTAB-*x*/TIBS (*x* = 1, 3, 5, or 7) の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、LP/CTAB-*x*/TIBS では TIBS、異性化した 2-(2-(1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-2-yl)vinyl)phenolate (TIVP) およびプロトン化 TIVP の 3 種の吸収ピークが観測され、*x* の値が大きくなるにつれて TIBS の存在量が多くなった。最も TIBS の存在量が多かった LP/CTAB-7/TIBS に対して CO₂ 吸脱着等温線を取得した結果、1 分子の TIBS あたり 2 分子の CO₂ が化学吸着されていることがわかった。密度汎関数計算により、CO₂ は窒素原子の非共有電子対による電子的相互作用だけでなく、ベンゾピラン部位との双極子- π 相互作用も介して捕捉されていることが示された。このような TIBS による CO₂ 吸着能の向上は、反応場のトポロジー効果による TIBS の安定化と CO₂ の拡散性の向上に起因すると考えられる。

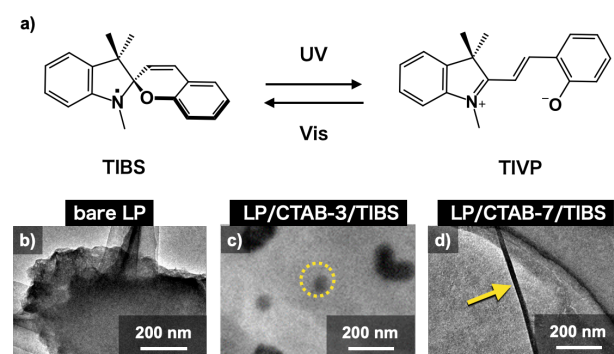


Figure 1. (a) Chemical structures of TIBN and corresponding photo-isomerized TIVP. (b–d) TEM images of (b) bare LP, (c) LP/CTAB-3/TIBS, and (d) LP/CTAB-7/TIBS.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP23K13828 の助成を受けたものである。

- 1) K. Tashiro, M. Otori, and S. Satokawa, *Chem. Commun.*, **59**, 4304–4307 (2023).