

カーボンリサイクル実現を目指す CO₂ 吸着材料の開発

信州大学 理学部理学科化学コース

中野 健央

1. はじめに

地球温暖化は現代社会における最も深刻な問題の一つであり、その主たる原因は大気中CO₂濃度の増加である。この問題を解決するためにはCO₂排出量削減のみならず、大気中からの直接的CO₂回収技術（DAC）^[1]の確立が重要視されている。そこで本申請研究では、固体吸着法を基盤とするDACの実用化に向け、共有結合性有機構造体（COF）を活用したCO₂吸着材料の創製を目的とする。特に、従来の材料において問題であった「①CO₂脱着におけるエネルギーコストの大きさ」及び「②材料の低い耐久性（=酸化耐性）」の双方を解決した材料を創出し、「優れた材料の持続的活用に基づくカーボンリサイクルの実現」を目指す。

2. 現行の吸着材料の課題と本研究における材料の設計

近年、DACの実現に向けたガス吸着材料の研究が盛んに行われており、代表的な例として、アルキルアミン導入材料がある。これは、アミンとCO₂との反応によって共有結合形成を伴うことで強い吸着性能を示す一方で、生成するカルバメート構造（Figure 1）^[2]の高い安定性が効率的な炭素循環の障壁となっている。すなわち、現行の材料では回収したCO₂の炭素源としての活用に必須なCO₂脱着において、高温などの激しい反応条件が必要となる。これは、総合的なエネルギーコストの増大や吸着材料の再利用の難しさにつながる課題である。また、アルキルアミン構造は酸化的劣化しやすく、材料の耐久性にも課題を残している。すなわち、カーボンリサイクルによる地球温暖化打開を実現するには、従来の「アミノ基導入」とは一線を画す指針に基づくCO₂吸着材料の創出が必須である。

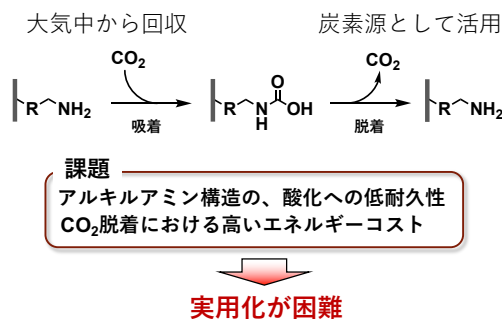


Figure 1. Current CO₂ adsorbent materials.

そこで本研究では、本申請研究は、「温和な静電相互作用に基づくCO₂捕捉空間の創製」という、新たな材料設計指針を提示する。具体的には、本申請研究では、CO₂との選択的相互作用が期待できるポルフィリン金属錯体、イミン構造、並びにポリエチレングリコール

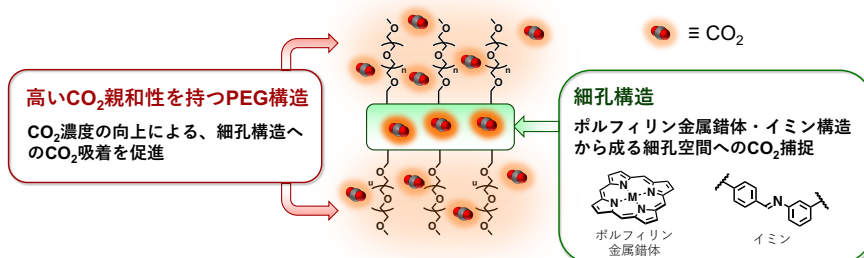


Figure 2. CO₂ adsorption mechanism based on electronic interaction.

(PEG) 構造を基盤とする細孔構造と、それを活用した COF 材料の開発を推進する (Figure 2)。

ポルフィリン、及びイミンリンカーから成る細孔構造を設計・創製する。大環状 π 共役骨格であるポルフィリン、並びに孤立電子対を有するイミンはいずれも電子豊富な化学構造であり、これらを主成分とする細孔構造は、高い CO_2 親和性が期待できる^[3]。特に、特定のポルフィリン金属錯体と CO_2 分子との特異的相互作用についても報告例があり^[4]、原子レベルでの構造制御が材料特性の大幅な向上に繋がる可能性が高い。また、p 共役骨格を基盤とする本細孔構造は、高い耐久性（酸化耐性）が見込める。本申請研究では特に、Figure 1-A に示す、PS-I、及び PS-II について合成、並びに材料特性評価を行う。PS-I では、ポルフィリンの p 平面、及びイミン構造に囲まれた電子豊富な細孔内部を形成する。一方で、PS-II はポルフィリンを Linker-II で繋いでおり、細孔の内部に限らず、フレーム平面の垂直方向においても高い CO_2 親和性を有する構造である。さらに、それぞれに任意の PEG 鎖を導入することで、フレーム周辺における CO_2 親和性向上を図る^[5]。これにより、細孔構造近傍の CO_2 濃度向上を駆動力とする、高効率的な CO_2 吸着が見込める。同時に、本細孔構造を基盤とし、Figure 1-B に示す COF 材料への展開も推進する。優れた CO_2 吸着能を示す細孔構造を規則的かつ緻密に配列した本構造体は、実用レベルの CO_2 吸着量が期待できる。

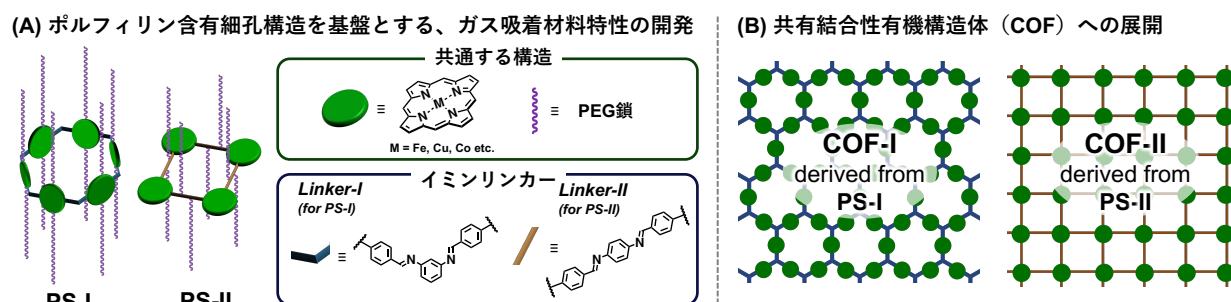
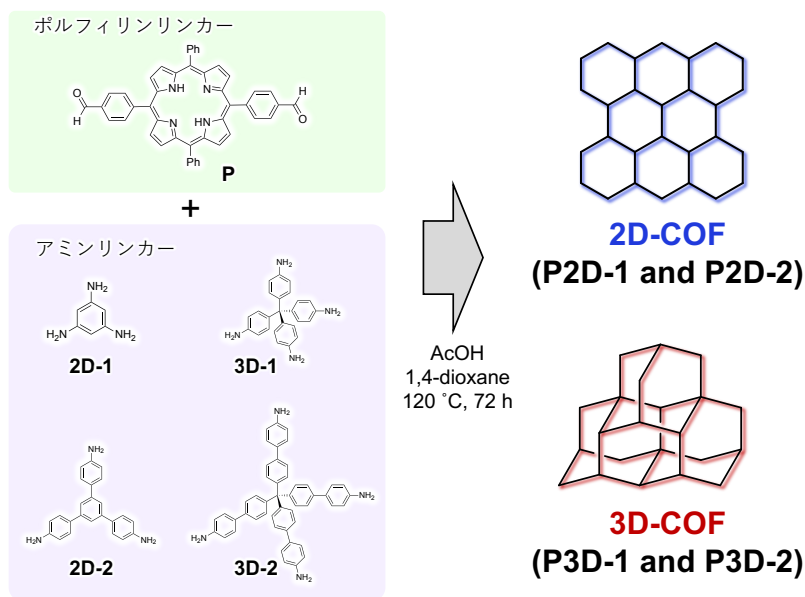


Figure 3. Novel porphyrin-contained pore structures for CO_2 adsorbent materials.

3. ポルフィリン構造を有する吸着材料の合成と物性評価

本研究では、Figure 3 に示す PS-I をユニットとする COF-I の合成、並びにその物性解明に取り組んだ。まず、合成した化合物の構造および手法を Scheme 1 に示す。2つのホルミル基を有するポルフィリンリンカー (P) およびアミンリンカーの酸性条件下における脱水縮合反応より、目的とする COF を合成した。この際、用いるアミンリンカー 2D-1 および 2D-2 より、細孔サイズの異なる 2次元 COFP2D-1 および P2D-2 をそれぞれ合成した。同様に、アミンリンカー 3D-1 および 3D-2 より、細孔サイズの異なる 3次元 COFP3D-1 および P3D-2 をそれぞれ合成した。COF の合成については、IR スペクトルにおいて、 C=O 伸縮由来のピークの減少と新たなる C=N 伸縮由来のピークの出現により確認した。また、得られた COF の熱安定性について検証したところ、いずれも 450°C 付近まで安定であることが明らかになった。



Scheme 1. Synthesis of COF-type adsorbent materials.

得られた COF 材料について、その分子吸着性能を検証するため、低温下（77 K）における N_2 吸着を試みた。得られた吸着等温線を Figure 4A に示す。いずれの COF 材料においても、ほとんど N_2 吸着を示さなかった。この原因として、「電子豊富構造の COF と四重極子との反発による細孔の入口付近におけるポアブロッキング」と「低温下における分子運動の不足」が考えられる。そこで、極性を持たないシクロヘキサンの室温下での吸着試験を行なった（Figure 4B）。その結果、吸着量に差はあったものの、いずれの材料でもシクロヘキサンの吸着が確認できた。吸着過程においては相対圧が低い領域では吸着量が徐々に上昇し、相対圧が1に近づいたところで急激に上がるという挙動を示した。一方で、相対圧が一定以下になったところで急激に脱着が進行しており、吸着過程と一致しないものとなった。これらの結果から、今回合成した COF は、シクロヘキサンの吸着によって構造が変化し、マイクロ孔を形成していることが示唆された。しかし、その細孔サイズは一定ではなく、得られた材料の構造の規則性は低いため、マイクロ孔の吸着に特有の低压部での吸着が見られなかったと考えられる。これは、PXRD の結果が非晶質材料であることを示していることとも一致する。

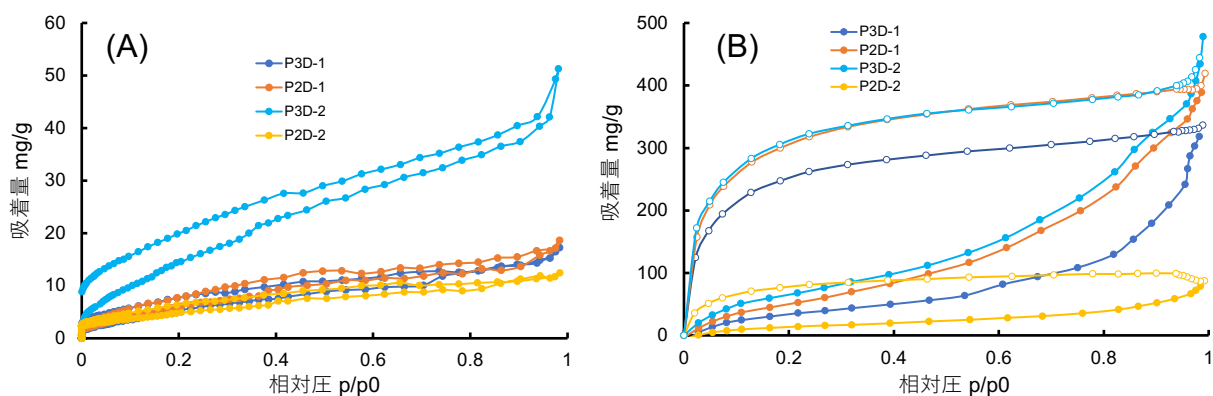


Figure 4. Adsorption isotherm for (A) N_2 at 77 K and (B) cyclohexane at 298 K.

9. まとめ

本研究では、吸着材料を指向した、ポルフィリン骨格を有する COF 材料について合成し、その物性を評価した。その結果、均一な細孔サイズを有する材料の創出には至らなかったが、マイクロ孔型吸着材料としての潜在性を示す結果が得られた。今後は、細孔サイズが一定の COF 材料を合成する手法を確立するとともに、CO₂ 吸着性能の評価を進める予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、信州大学理学部理学科 飯山拓教授から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) (a) *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 6574. (b) *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 1360.
- 2) *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 42.
- 3) *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4566.
- 4) *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 7654.
- 5) (a) *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 610. (b) *J. Membr. Sci.* **2017**, 542, 143.