

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01894

研究課題名(和文)弱い相互作用を考慮した第一原理統計熱力学と材料情報学：深共融溶媒のガス分離能探索

研究課題名(英文)First-Principles Statistical Thermodynamics and Materials Informatics
Considering Weak Interactions: Exploring Gas Separability of Deep Eutectic
Solvents

研究代表者

森 寛敏 (Mori, Hirotoshi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90501825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化対策として、世界規模で「CO₂ ネガティブエミッション」技術を開発するには、その大規模排出源から、資源となり得る炭化水素や硫化水素などを取り除きCO₂を回収する安全で安価な吸収液が必要となる。従来開発されたアミン水溶液やイオン液体によるCO₂吸収液は、再生時のエネルギー収支・毒性・価格に難があり、ガス分離能も十分ではない。本研究では、安価な水素結合性有機固体を混合するだけで安全に得ることができる、深共融溶媒を中心に、そのガス分離特性の向上可能性を検証した。第一原理統計熱力学COSMO-RS計算の結果、三級アミンを持つ深共融溶媒が湿潤条件においてもCO₂吸収に優れることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた、湿潤条件においてもCO₂吸収に優れる三級アミンを持つ深共融溶媒は、実験的に創成が可能な化学種から構成されている。即ち、実合成およびガス吸収実験を実施し、その機能を検証することができれば、世界規模で求められている「CO₂ ネガティブエミッション」技術の開発につながる。深共融溶媒は、安価に合成できるが、どのようなものを合成すれば、CO₂分離により優れた材料となるかは自明ではなく、その開発が遅々としていた。本研究は、国際社会に貢献するCO₂吸収性深共融溶媒を、具現化する手段を理論的に明示したものであり、本研究成果は、その意味合いにおいての社会に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：To develop "CO₂ negative emission" technology on a global scale as a countermeasure against global warming, a safe and inexpensive absorbent is needed to recover CO₂ from its large-scale emission sources by removing hydrocarbons and hydrogen sulfide, which can be used as resources. CO₂ absorbent solutions developed in the past, such as aqueous amine solutions and ionic liquids, have difficulties in energy balance, toxicity, and price during regeneration, and their gas separation capacity needs to be increased. In this study, we examined the possibility of improving their gas separation properties, focusing on deep co-melting solvents, which can be safely obtained simply by mixing inexpensive hydrogen-bonded organic solids. First-principles statistical thermodynamics COSMO-RS calculations show that the deep-confusion solvents with tertiary amines have superior CO₂ absorption even under wet conditions.

研究分野：理論化学

キーワード：深共融溶媒 ガス分離能力 マテリアルズ・インフォマティクス 弱い相互作用 第一原理統計熱力学計算 COSMO-RS法 CO₂分離回収液

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パリ協定で定められた目標を達成するには、今後 10 年間で世界の CO₂ 排出量を毎年 7.6% 削減する必要がある。これには、炭素回収・貯留 (CCS) 技術の効果的な使用が必要である。しかし、このようなシステムの使用を妨げる障害の 1 つは、吸収段階である。炭素回収のコストは主に溶媒再生に必要なエネルギーによって左右される。溶媒再生は CO₂ と溶媒の相互作用、および CH₄、CO、N₂、H₂、その他のガスからの分離効率に直接関係している。効率を向上させることで炭素回収コストが下がり、CCS 技術の利用が容易になる。

このような背景から、効率的かつ持続可能な CO₂ 吸収液の開発は、化学工学および関連分野で大きな注目を集めている。この点に関して、常温溶融塩 (イオン液体、IL) が広く研究されてきた。IL の粘度、電気伝導性、CO₂ 吸収能力などの物理化学的特性は、さまざまな陽イオンと陰イオンを組み合わせることで調整できる。CCS 技術に IL 吸収剤を導入する際の問題は、そのコストである。深共晶溶媒 (DES) は、IL と同様の特性を持つ新しい溶媒のカテゴリである。これらは、水素結合供与体と受容体 (HBD と HBA) の混合物として得られる。DES は生産コストの削減に適しており、環境への悪影響も少なくなる。DES の物理化学的特性の調査は、グリーンケミストリーとエンジニアリングの目標に合致する。しかし、DES では、化学構造のみから水素結合混合物中の分子の役割 (つまり、分子が HBA として機能するのか、HBD として機能するのか) を予測することは不可能であるため、物理化学的特性の制御は IL の場合よりも簡単では無かった。

2. 研究の目的

以上の背景を鑑みた本研究の目的は、CO₂ の分離回収能力に優れた DES を、大量に存在する候補物質の組み合わせから迅速かつ高精度に理論スクリーニングすることである。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理統計熱力学理論に基づく現実的溶媒和のための導体型スクリーニングモデル (COSMO-RS) を使用して、CO₂ 選択性の高い水素結合二成分液体吸収剤を調査した。この方法は、DES を含む機能性溶液の熱力学的特性を評価するために広く使用されている。さまざまな濃度の水素結合種からなる 1,533,528 個の候補混合物に対して徹底的な COSMO-RS 計算を実行し、それらの CO₂ 吸収能力をスクリーニングした。

4. 研究成果

4.1. 水素結合混合物のスクリーニング

本研究で適用したスクリーニングプロセスを図 1 にまとめた。まず、混合時の水素結合安定化 [$E_{HB}(\sigma, \sigma') < 0$] によって候補を絞り込んだ (135,433/1,533,528 : 図 1a)。さらに、CO₂ 吸収能の向上 (17,681/135,433 : 図 1a の下三角) により、さらに微細化された。CO₂/CH₄ 選択性を考慮すると、イオン種 (酢酸コリン、塩酸ベタイン、塩化コリン ; ChCl) を含む混合物の方が、非イオン種からなる混合物よりも効果的であることが明らかになった (図 1b)。これらのデータは実験結果と一致している。実際、DES の粘度を下げるために少量の水が添加されることが多いが、CO₂ 吸収能に対する水の添加の効果は明らかでない。絞り込まれた 17,681 の混合物のうち、438 は多湿条件下でも十分な CO₂ 吸収能力を維持すると予測された (図 1c)。イオン種の役割をさらに分析した結果、イオン種が HBD として機能する場合、より効果的な吸収剤が得られることがわかった (図 1c の青)。CO、N₂、H₂ からの選択性も評価した。

4.2. 化学構造解析

以下では、CO₂ 吸収能力が向上すると予測される 48 種類の ChCl ベースの混合物を分析した。ChCl が HBA/HBD として作用する混合物を、それぞれクラス I/II 呼ぶこととする。まず、有機分子 (クラス I および II 混合物の非 ChCl 成分) 間の幾何学的差異を MACCS キーによって調べた。臨界 60 キーの平均ビット (0 から 1 までの値) とクラス差をヒートマップとして表した (図 2)。ヒートマップから、より高い CO₂ 吸収のための混合物設計ガイドラインが得られた (表 1)。4 つのクラス II HBA 分子 [(ジイソプロピルアミノ)エタノール、3-(ジメチルアミノ)-1-プロパノール、1-ピペリジンエタノール、N,N-ジメチルアミノエタノール] は OH 基が $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 2$) で連結された 3 級アミンであるが、44 のクラス I HBD 分子はこの構造を持たなかった。CO₂ 選択吸収能は、有機分子中の分子内水素結合相互作用の形成によって適切に制御されていることが明らかになった。

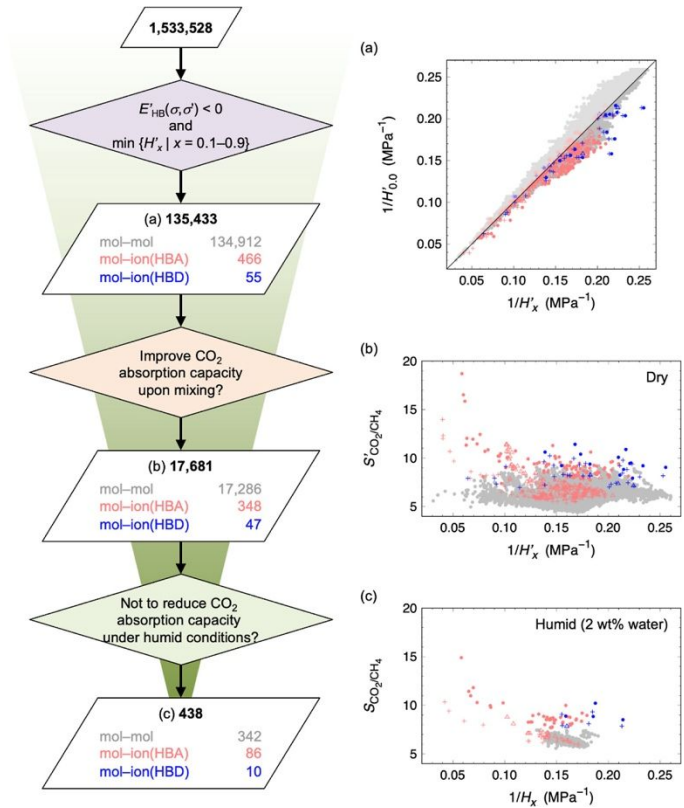


図 1. 適用したスクリーニングスキーム。(a) 水素結合混合物の絞り込みプロセス。乾燥条件下での混合により CO₂ 吸収量が高くなる可能性を考慮した (17,681/135,433 : 下三角)。 (b) 17,681 混合物の乾燥条件下での CO₂/CH₄ 選択性と CO₂ の逆ヘンリーの法則定数。 (c) CO₂/CH₄ 選択性と CO₂ の逆ヘンリー則定数 (2wt%の水を含む) (438 混合物)。薄赤と青のプロットは、イオン種 (: 酢酸コリン、+ : 塩酸ベタイン、 : 塩化コリン) を含む混合物において、 ion < mol と ion > mol の場合である。グレーのプロットはイオンを含まない混合物。

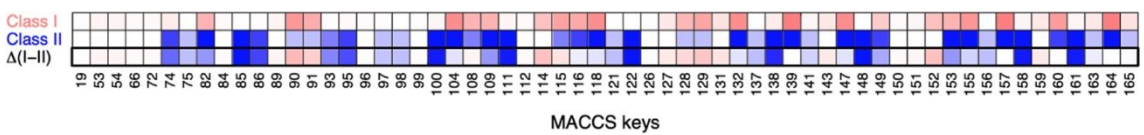


図 2. クラス I とクラス II の混合物を構成する有機分子 (それぞれ薄赤と青) の平均ビットと重要な 60 個の MACCS キーの差分ヒートマップ。差分ヒートマップの色の濃淡は、混合物のクラスごとの分子情報の相対的な重要性を示している。

表 1. MACCS キーの差異分析における重要な化学構造

key	説明
85	CN(C)C N attached to ≥3 C
100	ACH2N N attached to a CH ₂
111	NACH2A N separated from a CH ₂ by two bonds
122	AN(A)A N attached to ≥3 A
148	AQ(A)A non-C attached to ≥3 A
158	C-N N in C-N single bonds
161	N nitrogen atoms

クラス I のさらなる詳細解析は、HBD がジオールまたはアミノアルコールの場合、CO₂ 吸収量が悪化することを示した。これは、OH/NH₂ 基の存在により、系内の分子間水素結合相互作用 EHB(σ,σ') が強化されるためである。水素結合の過剰安定化は、物理吸着空間を狭める要因であると考えられることができる。

まとめると、本研究では、COSMO-RS 法を用いて、1,533,528 種類の水素結合溶媒の物理化学的性質を包括的に評価した。すなわち、微量イオンを含む DES は、非イオン種から構成される DES よりも高い CO₂ 選択的吸収能を有する。各分子の役割を調べるために、量子化学計算に基づいて相対的な HBD/HBA の性質強度を決定することを提案した。量子化学ベースの分子動力学法を用いた溶液ダイナミクスさらなる研究が現在進行中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Watabe S., Kuroki N., Mori H.	4. 巻 8
2. 論文標題 COSMO-RS Exploration of Highly CO ₂ -Selective Hydrogen-Bonded Binary Liquid Absorbents under Humid Conditions: Role of Trace Ionic Species	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 14478-14483
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c08250	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kuroki N., Suzuki Y., Kodama D., Chowdhury F. A., Yamada H., Mori H.	4. 巻 127
2. 論文標題 Machine Learning-Boosted Design of Ionic Liquids for CO ₂ Absorption and Experimental Verification	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2022-2027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c07305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Watabe S., Kuroki N., Mori H.	4. 巻 -
2. 論文標題 Comprehensive COSMO-RS Exploration of Highly CO ₂ Selective Hydrogen-bonding Binary Absorbents even under Humid Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemAxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2022-bwc99	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 11件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 渡部 菜・黒木 菜保子・森 寛敏
2. 発表標題 分子動力学計算を用いた CO ₂ 吸収に優れる塩化コリン系深共融溶媒の溶液構造の検討
3. 学会等名 化学工学会第89回年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 黒木菜保子・森寛敏
2. 発表標題 環境化学を志向した機能性液体の第一原理物性予測
3. 学会等名 化学工学会第89回年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Nahoko KUROKI, Hirotooshi MORI
2. 発表標題 Challenge for Predicting Thermodynamic Properties of the Functional Liquid Materials based on Molecular Fragment Information
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 黒木 菜保子・森 寛敏
2. 発表標題 電子状態インフォマティクスによる CO2 吸収液の迅速設計
3. 学会等名 第6回 イオン液体研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 黒木 菜保子・信岡 春香・森 寛敏
2. 発表標題 非水アミン溶液への CO2 吸収反応に関する量子化学的考察
3. 学会等名 化学工学会 第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Mori
2. 発表標題 Machine learning-boosted functional liquids design and experimental verification:An example for CO2 absorption liquid
3. 学会等名 38th Internatinal Conference on Solution Chemistry (38ICSC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Mori
2. 発表標題 Machine Learning-Boosted Quantum Chemical Design of Ionic Liquids for CO2 Absorption and Experimental Verification
3. 学会等名 17th International Congress of Quantum Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒木菜保子・森寛敏
2. 発表標題 フラグメント分子シミュレーションと機械学習による機能性液体の物性スクリーニング
3. 学会等名 コンピューター化学会 20周年記念シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒木菜保子・森寛敏
2. 発表標題 機能性分子設計のための電子状態インフォマティクス
3. 学会等名 人工知能学会 第122回人工知能基本問題研究会 (SIG-FPAI) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森寛敏
2. 発表標題 電子状態インフォマティクスによるガス吸収性イオン液体の最適化
3. 学会等名 第12回 CSJ 化学フェスタ (Session: マテリアルデータの共有化の試みはどこまで進んでいるのか～環境問題解決に向けた新素材開発を展望して～) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Watabe S., Kuroki N, Mori H
2. 発表標題 Comprehensive COSMO-RS Exploration of Highly CO2 Selective Hydrogen-bonding Binary Absorbents even under Humid Conditions
3. 学会等名 日本化学会春季年会 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡部菜・黒木菜保子・森寛敏
2. 発表標題 第一原理統計熱力学計算による水素結合性混合有機溶媒のガス分離性の検討
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mori H.
2. 発表標題 Materials informatics for designing functional liquid materials: Perspective from fragment-based molecular theory
3. 学会等名 PACIFICHEM 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kuroki N., Mori H.
2. 発表標題 Materials informatics for designing CO2 capturing liquids with selectivity
3. 学会等名 The 1st Symposium on Carbon Ultimate Utilization Technologies for the Global Environment (CUUTE-1) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 寛敏
2. 発表標題 電子状態インフォマティクスで拓く高精度機能材料設計：ガス吸収液・電子材料を例として
3. 学会等名 JST-CREST「革新的触媒 領域」触媒インフォマティクス研究会 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 寛敏
2. 発表標題 物性を直載に記述する電子的特徴量を用いた MI によるものづくりの加速
3. 学会等名 近畿化学協会コンピューター化学部会 (第 110 回例会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒木菜保子、渡部尚汰郎、森寛敏
2. 発表標題 イオン液体非水溶液の第一原理熱力学物性モデリング
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 祐輝, 児玉 大輔, 森 寛敏, 黒木 菜保子, 山田 秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体の二酸化炭素/炭化水素選択性
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

第一原理統計熱力学計算によりCO2分離回収能に優れた水素結合性混合液体を発見
<https://www.chuo-u.ac.jp/academics/faculties/science/departments/chemistry/news/2023/04/65803/>
 電子状態インフォマティクスにより過去最高量の CO2 吸収量をもつ物理吸収液を具現化
<https://www.chuo-u.ac.jp/academics/faculties/science/departments/chemistry/news/2023/03/65114/>
 日本中央大学等出子液体の方法, 刷新CO2最高吸収量
https://www.keguanjp.com/kgjp_keji/kgjp_kj_hj/pt20230508000001.html
 Machine learning boosted design of ionic liquids
<https://sj.jst.go.jp/news/202305/n0515-01k.html>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関