

研究報告書

「CO₂フリー社会実現のための物理化学と情報科学の融合」

研究期間：2018年4月～2020年3月

研究者番号：50206

研究者：黒木 菜保子

1. 研究のねらい

地球温暖化の進行が深刻化している。生活水準を維持・向上しつつ地球温暖化を解決するには、CO₂を効率良く回収しなければならない。近年、イオン液体がCO₂を選択的に吸収する能力を持つことが報告され、多くの環境化学者・物理化学者が、CO₂を吸収する「より大きな空隙を持つイオン液体」の開発に挑戦してきた。しかし、イオン液体は数多存在する陽イオンと陰イオンの組み合わせから構成され、大量生産されないため高価である。そのため、従来、全てのイオン液体についてCO₂吸収能力を調査することは不可能であった。

イオン液体中により多くのCO₂を吸収させるには、イオン液体中のイオンパッキング効率を下げ、CO₂を吸収可能な空隙を持たせることが重要である。空隙体積を増やすには、直感的には幾何構造が大きく異なる陽イオン・陰イオンの組を用いることが有効だと考えられる。しかしながら、空隙体積は構成イオンの幾何構造のみならず電子状態、すなわち分子間相互作用にも影響を受けるため、単純には求めることができない。これは、空隙体積の大きいイオン液体の探索が、「幾何構造と分子間相互作用が非線形に絡み合った高次空間において、CO₂吸収量を予測する物理化学と情報科学の融合問題」に帰着することを意味する。

本研究の目的は、CO₂フリー社会の実現を目指して、CO₂を効率良く吸収するイオン液体を、物理化学と情報科学の融合により高精度かつ迅速に提案することである。本研究では、物理化学・情報科学の学際的アプローチにより、イオン液体のCO₂吸収能力最大化に挑んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

有機化合物の陽イオン・陰イオンの組み合わせから構成されるイオン液体は、CO₂を吸収する空隙体積をもつことが知られている。しかし、どのようなイオンの組み合わせにおいてCO₂吸収能(吸収量・吸収速度)が最大値をとるのかは物理化学的に自明ではない。

ACT-I研究期間では、より多くのCO₂を吸収可能な陽イオン・陰イオンの組み合わせを、マテリアルズインフォマティクス的手法により迅速に求めることを目標とし、

(1)イオン液体の構成要素である単分子イオンの幾何構造・電子状態のデータベース作成

(2)単分子イオンの組み合わせとCO₂吸収特性の相関に関する機械学習・モデル検証

(3)混合液体の熱力学物性予測のための分子動力学計算

を実施した。その結果、ホスホニウム陽イオンを含むイオン液体において、より多くのCO₂を吸収可能になることが分かった。だが、CO₂吸収量の評価のみで、新たなCO₂吸収材の設計指針とするべきではない。すなわち、CO₂吸収速度さらには排気ガスに含まれる他

のガスとの分離回収性も考慮する必要がある。

上記背景を鑑み、加速フェーズ期間では、イオン液体の探索空間の拡張及び CO_2 吸収速度・分離回収性の評価、予測結果の検証実験を実施した。

(2) 詳細

本研究では、イオン液体を陽イオン・陰イオンの混合物であると捉え、その単分子イオンの特徴量の組み合わせから CO_2 吸収性に優れたイオン液体を見いだすことを目的として研究に取り組んだ。これまでに得られた成果は以下の六点にまとめられる。

(1) イオン液体の構成要素である単分子イオンの幾何構造・電子状態のデータベース拡張

量子化学計算では、化学実験では不可能な陽イオン・陰イオンの個別扱いが可能である。本研究では、BP/TZVPD レベルの密度汎関数法を用いた高精度量子化学計算により、単分子イオンのデータベース作成を行っており、これまでに、陽イオン 3,767 種類・陰イオン 109 種類を計算した。本研究期間では、新たに陽イオン 2,848 種類・陰イオン 916 種類についてその幾何構造・電子状態を計算し、全体で、陽イオン 6,615 種類・陰イオン 1,025 種類をデータベースに登録した。

(2) CO_2 吸収速度最大化のためのベイズ最適化

各イオンの幾何構造・電子状態を特徴量とし、イオン液体の CO_2 吸収量を予測するための機械学習(ガウス過程回帰)を行なった(学会 1-3)。機械学習の結果 CO_2 吸収量が多いと予測されたイオン液体のうち、より CO_2 吸収速度が速いイオン液体を迅速に探索することが求められる。 CO_2 吸収速度は、 CO_2 がイオンを掻き分けて空隙に到達するまでのエネルギー障壁(遷移状態)によって決まる。これは、分子動力学の問題であり、網羅的シミュレーションは計算コストの観点から現実的ではない。

本研究では、実験計画法の一つであるベイズ最適化を用いて、分子動力学計算の実施数を抑えつつ、 CO_2 吸収速度の最大化に挑んだ。研究の結果、ホスホニウム系イオン液体に加え、従来あまり注目されてこなかった骨格構造を持つイオン液体の有望性が明らかになりつつある。

(3) 排気ガスからの CO_2 分離回収性に優れたイオン液体の予測

イオン液体を CO₂ 吸収材として化学プロセスに応用するには、排気ガスに含まれる他のガスからの高い分離回収性が求められる。そこで、燃焼排ガスの主要組成であるガス 14 種類 (HCN, SO₂, H₂O, NH₃, H₂S, NO₂, NO, CO, N₂O, C₂H₆, C₂H₄, CH₄, N₂, H₂) について、イオン液体に対する吸収性を、機械学習した。

図 1 に、陽イオン・陰イオンの ①幾何的物性のみ、②電子的物性のみ、③物性全てをそれぞれ特徴量として

H₂S および CO₂ の吸収量を回帰した結果を示す。①と②の比較より、H₂S の場合は電子的物性が、CO₂ の場合は幾何的物性が、より重要だと分かる。これは、H₂S が双極子モーメントを持ち、イオンと比較的強い静電相互作用を形成する一方、CO₂ は無極性分子であるためと解釈できる。また、①、②より③の方が高い予測精度を得たことから、H₂S のサイズおよび CO₂ の四極子相互作用の考慮も、高精度なガス吸収能評価に必須であることが分かった (学会 4)。予測した各ガスのヘンリー定数から選択性を算出したところ、CO₂ を N₂ や CH₄ と分離回収可能なイオン液体が存在することが示唆された (論文 2)。

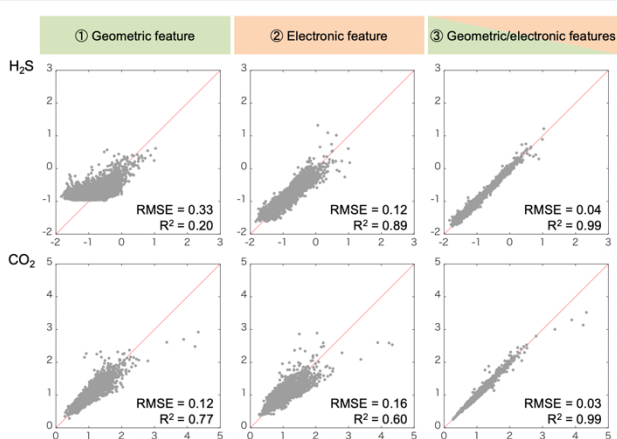


図 1. H₂S, CO₂ の吸収量について機械学習したモデル
横軸：統計熱力学計算の値、縦軸：機械学習の予測値

(4)さらなる CO₂ 吸収性向上を狙った混合イオン液体へのデータベース応用

ここまでで、純粋なイオン液体に対するガス吸収量・吸収速度および分離回収性の議論が可能になった。さらなる CO₂ 吸収量の向上には、陽イオン・陰イオンの二成分に加え、その強い静電パッキング構造を壊す第三成分の積極的な導入が必要であることが分かりつつある。

そこで、陰イオンの嵩高さ及びその特異な電子分布がイオン液体のパッキング効率を弱めることに着目した。これまでに作成したデータベースを応用し、共通する陽イオンを有する二種類のイオン液体を 1:1 の割合で混合した混合イオン液体について統計熱力学計算を実施した。図 2 に示すように、含フッ素陰イオンを含むイオン液体と有機陰イオンを含むイオン液体を混合することにより、CO₂ 吸収性を向上させることが可能であることが分かった (論文 3、学会 5)。

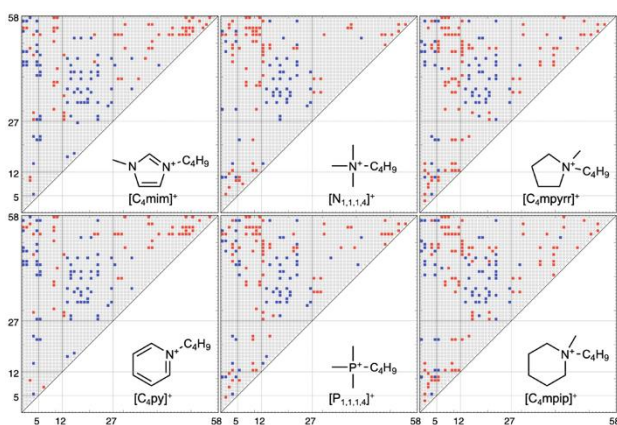


図 2. イオン液体混合による CO₂ 吸収性の変化
青：CO₂ 吸収性が向上、赤：CO₂ 吸収性が低下
横軸縦軸：混合した陰イオンのデータベース番号

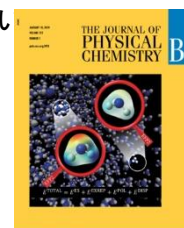
(5) 機械学習結果の検証実験

本研究で実施した機械学習の結果を、地球環境産業技術研究機構 山田 秀尚 准教授、Firoz A. Chowdhury 博士、日本大学 児玉 大輔 准教授に提供し、イオン液体の合成および高圧物性・CO₂ 溶解度の測定を依頼した。2種類のホスホニウム系イオン液体について CO₂ 溶解度を測定した結果、これまで CO₂ 溶解性に優れると報告されてきたイオン液体より CO₂ 吸収性に優れるものが、本研究で実施した機械学習により得られたことが明らかになった。(学会発表 6,7)

(6) 高温高圧下での拡散係数予測が可能な分子シミュレーション法の検討

イオン液体により回収された CO₂ は、高温高圧条件下では超臨界流体となり、有機分子を抽出可能な機能性溶媒として活用できる。超臨界流体を分離抽出溶媒として利用するには、温度・圧力に応じて変化する輸送特性を分子レベルで解明せねばならない

そこで、フラグメント化の手法に基づく分子シミュレーション法 EFP-MD による超臨界流体の物性予測可能性を調査した。比較的穏やかな条件下で臨界点に達する無機ガスに着目し、EFP-MD シミュレーションにより算出した自己拡散係数は、対応する実験結果を半定量的に再現できた。本成果は J. Phys. Chem. B 誌の中表紙に選出された。(論文 1)



3. 今後の展開

これまでに、量子化学計算により陽イオン・陰イオンの幾何構造・電子状態のデータベースを作成し、単分子の組み合わせからイオン液体のガス吸収量・吸収速度および分離回収性に関する議論を展開することができた。本研究で理論予測した結果を基とした、実験研究者との共同研究が複数開始されている。

イオン液体は、ACT-I 研究で着目した「CO₂ 吸収性」以外にも、「電気伝導性」、「セルロース溶解性」など様々な特徴を有するデザイナー液体である。これまでに作り上げた研究基盤を基に、イオン液体の持つ特異な物性を目的に応じて最適化する技術の開発を目指す。本研究完遂時には機能性液体開発にマテリアルズインフォマティクスを利用した研究例であるとして、学術ひいては産業に対しインパクトを与えたい。

4. 自己評価

本研究の目的は、CO₂ フリー社会の実現を目指して、CO₂ を効率良く吸収するイオン液体を、物理化学と情報科学の融合により高精度かつ迅速に提案することであった。これまでの研究で、物理化学者として情報科学の手法を応用し、CO₂ 吸収量・吸収速度・分離回収性に優れたイオン液体を提案できた。検証実験まで進むことができたが、CO₂ 吸収材としての実用化には、価格や合成の難しさが課題に挙げた。

領域会議やサイトビジットを通じ、同時採択の研究者とディスカッションさせていただき、常に刺激をもらいながら研究を進めることができたと思う。研究費執行状況も適切であったと判断する。

本研究で開発した手法は、従来の実験のみを基としたイオン液体設計とは一線を画する手法である。本研究成果について、2020 年 3 月に開催される予定であった The 8th French-

Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry (COVID-19 により開催中止) の講演依頼を頂いた他、7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC7-GSC 2018) では GREEN Chemistry Poster Prize を受賞した。また、関連研究として推進した超臨界流体の輸送特性について記述可能な力場について検討した論文 (*J. Phys. Chem. B* **123**, 194–200 (2019).) は、中表紙に選出された。これらの成果は、本研究が物理化学を基盤とし、イオン液体 (溶液化学) ひいては環境工学の分野に波及効果を及ぼしつつあることを示すものだと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文 (原著論文) 発表

1. Kuroki N., Mori H.*,
Applicability of Effective Fragment Potential version 2 – Molecular Dynamics (EFP2-MD) Simulations for Predicting Dynamic Liquid Properties Including Supercritical Fluid Phase, *J. Phys. Chem. B* **123**, 194–200 (2019).
【Inside Cover Art 採択】
2. Masuda C., Kuroki N.*,
Statistical thermodynamics database construction to search for novel ionic liquids with gas selectivity,
J. Comput. Chem. Jpn. **18**, 217–220 (2019).
3. Kuroki N.*, Maruyama S., Mori H.*,
Theoretical Strategy for Improving CO₂ Absorption of Mixed Ionic Liquids Focusing on the Anion Effect: A Comprehensive COSMO-RS Study
Ind. Eng. Chem. Res. **59**, 8848–8854 (2020).
【Inside Cover Art 採択】

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. Kuroki N., Mori H.,
Designing ionic liquids for efficient CO₂ capture: A materials informatics study,
8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'18), PP30, Narashino, Japan (Sep. 2018)
【Student Poster Presentation Award 受賞】
2. Kuroki N., Mori H.,
Exploring ionic liquids for efficient CO₂ capture and storage by electronic structure

calculation and machine learning,

7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC7-GSC 2018),
P-0043, Singapore (Nov. 2018)

【GREEN Chemistry Poster Prize 受賞】

3. 黒木 菜保子, 森 寛敏

CO₂ 吸収特性に優れたイオン液体探索のための電子状態インフォマティクス,
化学工学会 第 50 回秋季大会, CC217, 鹿児島, 2018 年 9 月

【学生優秀講演賞最優秀賞受賞】

4. 増田 千夏, 黒木 菜保子, 森 寛敏

統計熱力学計算によるガス選択的吸収能を持つイオン液体の探索,
日本コンピュータ化学会 2019 秋季年会, 2P24, 広島, 2019 年 10 月

5. 丸山 峻太, 黒木 菜保子, 森 寛敏

統計熱力学計算に基づく三成分混合イオン液体の CO₂ 吸収能検討,
第 10 回 イオン液体討論会, 1P22, 大阪, 2019 年 11 月

6. 黒木 菜保子, 森 寛敏

イオン液体の電子状態データベース構築とガス吸収能評価への応用,
化学工学会 第 85 回年会, J307, 大阪, 2020 年 3 月

7. 児玉 大輔, 荻野 涼, 高橋 広大, 黒木 菜保子, 森 寛敏, Chowdhury Firoz, 山田 秀尚

ホスホニウム系イオン液体のガス溶解度に及ぼすアニオンの影響,
化学工学会 第 85 回年会, J308, 大阪, 2020 年 3 月