

利用性が高い二酸化炭素を吸着する化学混合物の研究

－ 新規の混合物と既存の混合物との比較 －

木村 峻大 近藤 子竜 土井 晴陽 三宅 純平 八木 周

兵庫県立神戸高等学校 総合理学科 2 年

近年，地球温暖化を解決する溶媒として，2種類以上の化学物質を組み合わせた混合物(DES)が注目されている．本研究では，融点測定を行うことで新規の組み合わせによる混合物(TBAB-尿素)の作製に成功した．また，常圧での二酸化炭素吸着量を，質量変化により定量化する実験系を確立した．そして，新規の混合物と既存の組み合わせによる混合物を物質の基本的性質や毒性，常圧での二酸化炭素吸着量の観点から比較評価した．新規の混合物は，毒性が低く，10 μ l以上の少量の水を加えると大幅に粘度が下がった．二酸化炭素吸着量は比較対象の混合物と差がなかったが，利用性は高くなった．

1. 序論

1.1. 研究背景

現在，世界各国が二酸化炭素などの温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする，カーボンニュートラルを目指している．カーボンニュートラルを達成するためには，温室効果ガスの排出量の抑制とともにガス吸収，吸着作用の強化が必要不可欠だ．そのため，低エネルギーで安全な利用性の高いガス吸着液の開発が望まれる．近年，二酸化炭素の吸収，吸着作用を示す新たな物質として，ある化学混合物が注目されてきた．その化学混合物は，DESと呼ばれ，水素結合を介して相互作用する2種類以上の化学物質を特定の割合で混合することにより容易に調製できる⁽¹⁾⁽²⁾．

本研究では，地球温暖化の解決に向けた二酸化炭素を吸着する手段としてDESの使用に注目した．

過去にDESを作製する際の化学物質の組み合わせと混合割合が多数報告されている．DESの使用目的は多岐にわたるが，二酸化炭素の吸着や脱着を主目的としている研究は多い．先行研究で解明している内容は主に以下の3点である．

- ・現在，火力発電所で二酸化炭素吸収のために用いられている物質アミンは，操作コストの高さや溶媒が再生できないこと，熱や水に弱いという欠点がある．アミンや分解生成物の大気中への排出は環境や健康に深刻な影響を与える⁽⁴⁾．
- ・固体の塩化コリンと固体の尿素をモル比1:2で混合したDESは，融点が12℃であり単体と比べて大幅に低下した⁽²⁾．
- ・DESは二酸化炭素を吸着する．TBABとEGをモル比1:3で混合したDESは，大気圧の約10倍の圧力，40.15℃の環境下で0.45mol/Lの二酸化炭素溶解度だった⁽³⁾．

1.2. 研究目的

本研究の目的は，新規のDESを作製し，物質の基本的性質や毒性，常圧での二酸化炭素吸着量を既存のDESと比較評価することである．そして，質量変化による二酸化炭素吸着量の実験系を確立し，二酸化炭素吸着剤としての利用性の高いDESを提供する．水素結合を介する物質同士であれば，利用性の高いDESの作製は容易に可能であり，エアレーションによって常圧下でも二酸化炭素の吸着量は維持できると考えた．

1.3. 研究意義

二酸化炭素吸収液として注目されているアミンやイオン液体(IL)には，大きな欠点がある．それらの物質の代替品としてDESの使用に注目した．しかし，DESの基本的な物性を詳細に調査した事例や常圧での二酸化炭素吸着量を測定した事例はない．本研究では，利用性の高い新規のDESの作製や吸着量を測定する実験系の確立，二酸化炭素吸着剤としての妥当性を評価した点で先行研究を発展させた新たな領域の研究と言える．

2. 基礎

2.1. 化学物質

本研究で使用する化学物質は以下の5種類である．[図1-図5]に各物質の構造を示した．

[図1] グリセリン(G)，[図2] エチレングリコール(EG)，[図3] 尿素(U)，[図4] 塩化コリン(ChCl)，[図5] テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)

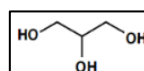


図 1: G

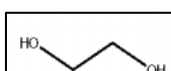


図 2: EG

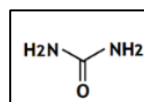


図 3: U

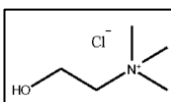


図 4: ChCl

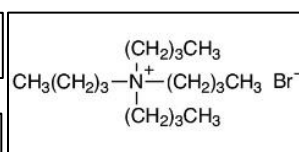


図 5: TBAB

2.2. 共晶点

2種類以上の化学物質（HBAとHBD）を様々なモル比で混合し、融点が一番低くなった点を共晶点[図6]という⁽¹⁾。

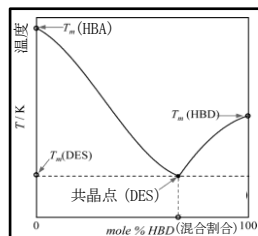


図6: 共晶点

2.3. DES(深共晶溶媒)

DESとは、水素結合アクセプター(HBA)の化学物質[図4-図5]と水素結合ドナー(HBD)の化学物質[図1-図3]を共晶点となる混合割合で組み合わせた物である。DESのメリットとしては、100℃以下で液体となることや難燃性、難揮発性、調製が容易、高温でも安定していることなどがあげられる。また、DESはイオン液体(IL)の一種であり、従来のイオン液体より高コストな合成や精製プロセスの複雑さの点を解決した混合物だと言える。また、DESは二酸化炭素の吸着とともに脱着もでき、再利用可能であるので環境に優しいと言われている⁽¹⁾⁽²⁾。

3. 研究手法

3.1. 混合物の作製

(A)ChCl-U、(B)TBAB-Uの2種類の組み合わせで混合物を計16種類作製する[表1]。

表1: 作製した混合物

番号	モル比	番号	モル比
1	ChCl-U=0:10	9	TBAB-U=1:4
2	ChCl-U=1:4	10	TBAB-U=2:3
3	ChCl-U=1:2	11	TBAB-U=1:1
4	ChCl-U=3:2	12	TBAB-U=3:2
5	ChCl-U=2:3	13	TBAB-U=2:1
6	ChCl-U=4:1	14	TBAB-U=7:3
7	ChCl-U=10:0	15	TBAB-U=4:1
8	TBAB-U=0:10	16	TBAB-U=10:0

まずHBAとHBDを[表1]に示すモル比で激しく攪拌しながら混合する。スターラーを用いて、温度を約70℃に設定し、400rpmで無色透明な均一溶液が得られるまで1時間攪拌する。その後、室温になるまで冷却する。調製時に溶媒を使用せず、得られた混合物が純粋であるため精製の必要はない。そして、70℃のロータリーエバポレーター(125rpm)に6時間入れて混合物中の水分を除去する。

3.2. 融点測定実験

(A)と(B)を用いて融点測定実験を行った。事前に調製した15種類(6番を除く)の混合物質[表1]をキャピラリー(毛细管)に詰めて、0℃の環境下ですべてを結晶化させた。シリコンが入った試験管内に、温度計とキャピラリーを設置した[図7]。ガスバーナーで温度を徐々に上昇させ、溶け始めの温度を融点として記録した。27℃で液体の混合物質は、27℃の環境下で放置することで、温度を徐々に上昇させた。相図を作成し、共晶点での(B)TBAB-Uの混



図7: 融点測定試験管内部

合物を新しいDES(C)TBAB-Uとする。

3.3. 基本的な物性の調査

温度27℃、室温60%の環境下で、時間経過によるDESの質量変化を測定した。これにより、揮発性の測定が可能である。密度測定も行った。また、3gのDES(C)TBAB-U(モル比3:2)に0μl, 10μl, 30μl, 50μl, 50%(v/v)の蒸留水を加え、粘度変化を測定した。液体が入った10mL用のバイアル瓶を90°横に倒し、バイアル瓶内で、液体が10mmの幅を20mm移動する時間を計測した。

3.4. 細胞毒性実験

80mLのLB液体培地の中にChCl, TBAB, U, DES(A)ChCl-U(モル比1:2), DES(C)TBAB-U(モル比3:2)の5種類の物質をそれぞれ10mg混ぜ、固化させた。0.1mL, 1000mLの滅菌水にそれぞれ大腸菌(JM109)を混ぜた懸濁液を各LB固体培地に塗布する。37℃の環境下で1日培養し、観察を行った。

3.5. 二酸化炭素吸着実験

DES(C)TBAB-U(モル比3:2), DES(D)ChCl-G(モル比1:2), DES(E)TBAB-EG(モル比1:3)を「3.1. 混合物の作製」と同様の手法で作製した。エバポレーターは使用しない。DES(C)は、本研究で新たに作製した。

続いて、流量測定実験を行った。二酸化炭素吸着実験の際に、二酸化炭素の放出量がある程度一定にするためである。水で満たしたメスシリンダー内に、ポンプを用いて二酸化炭素を吹き込んだ。300mLの気体が溜まるまでの時間を測定した。

10mL用プラスチック製バイアル瓶にDES(C), DES(D), DES(E)を各3g入れ、ポンプを用いて二酸化炭素を吹き付けた。20℃の環境下で行った。一定時間毎に通気を止め、質量の変化を測定した。また、一部の実験において、二酸化炭素の吸着前後で190nmの吸光度(OD)を測定した。

4. 結果・考察

4.1. 混合物の作製結果

混合物を調製することに成功した[図8]。エバポレーターによって除去された水分は0.001mL以下の微量であり、今後は必要ない。27℃で撮影を行った。()内の番号は[表1]の番号と対応している。

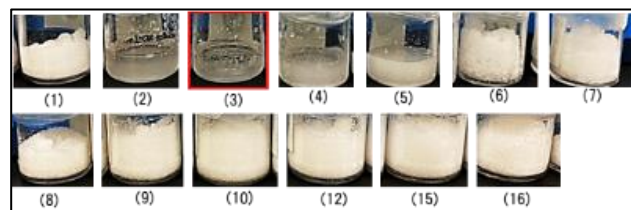


図8: 混合物の作製

4.2. 融点測定実験結果

(A)ChCl-Uの融点測定ではモル比1:2の混合物が

もっとも低い融点である 12.3℃を示した[図 9]．先行研究の値と一致し，融点測定の実験系が正常に機能すること，U を用いた DES が作製できることが証明された．(B) TBAB-U の融点測定では，モル比 3：2 の混合物がもっとも低い融点である 61.3℃を示した[図 10]．

[図 10] より，(B) の共晶点は，TBAB:U=3:2(モル比)のときの 61.3℃(±2.0℃)であると考えられる．100℃以下で液体となっており，社会において十分実用可能である．実験結果より(B)の組み合わせにおいてモル比 3:2 の混合物を DES と定義し，新規の DES (C) TBAB-U(モル比 3:2)と表記する．

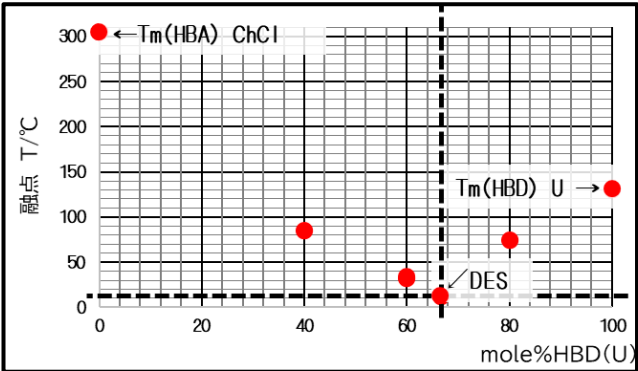


図 9：(A) の融点測定結果 誤差±2.0℃

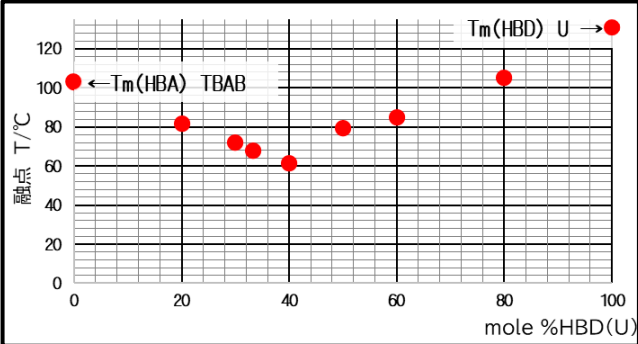


図 10：(B) の融点測定結果 誤差±2.0℃

4.3. 基本的な物性の調査

本研究では，新規の DES を作製したため，DES の基本的物性を調査した．調査項目は，揮発性や密度，相対的な粘度である．結果は以下に示した[表 2]．

表 2：基本的物性の調査

揮発性		
DES の種類		540 秒後の質量変化
(A) ChCl-U (モル比 1:2)		0.8 mg
(C) TBAB-U (モル比 3:2)		-0.3 mg
(D) ChCl-G (モル比 1:2)		0.1 mg
(E) TBAB-EG (モル比 1:3)		0.5 mg
密度		
DES の種類		密度 (g/cm ³)
(A) ChCl-U (モル比 1:2)		1.3 [既知]
(C) TBAB-U (モル比 3:2)		1.2
(D) ChCl-G (モル比 1:2)		1.2
(E) TBAB-EG (モル比 1:3)		1.1
相対的な粘度 (C) TBAB-U (モル比 3:2)+水		
水の滴下量 (μℓ)	移動時間	相対粘度
0	3.55 秒	177.5

10	1.53 秒	76.5
30	1.35 秒	67.5
50	1.13 秒	56.5
50%(v/v)=1241 μl	0.02 秒	1(基準)

DES は大気中に 9 分放置しても 1mg 以下の質量変化であり，ほとんど変化がないと言える．従って，水分などの外部からの影響や揮発は考慮しなくてよい．(A) (C) (D) (E) のすべての DES は難揮発性である．

新規の DES (C) の密度は 1.2 (g/cm³) となり，他の DES の密度とほとんど差はなかった．

(C) TBAB-U(モル比 3:2) の DES に 10 μl 以上の少量の蒸留水を加えると，粘度が大幅に低下した．これは 2 つの化学物質間にある水素結合の相互作用が，水で希釈することにより弱まったことが原因だと考えられる．また，3g の DES (C) に対して 50%(v/v) の蒸留水を加えると，粘度が下がり水と区別がつかない状態になった．20℃でも液体の状態だったことから，十分量の水によって 2 つの化学物質間の水素結合の相互作用がなくなり，2 つの物質がそれぞれ水に溶けたと考えられる．DES (C) は，少量の水によって粘度が大幅に下がり，親水性であることが分かる．

4.4. 細胞毒性実験

0.1mL の滅菌水に大腸菌 (JM109) を混ぜたものを 0.1mL 塗布した培地では，実験区全てに大腸菌が増殖していた．1000mL の滅菌水に大腸菌 (JM109) を混ぜたものを 0.1mL 塗布した培地では，実験区全てにコロニーの形成がみられた．コロニー数を [表 3] に示す．

表 3：コロニー数

培地に添加した物質 各 10mg	コロニー数
ChCl	10
TBAB	47
U	37
DES (A) ChCl-U(モル比 1:2)	67
DES (C) TBAB-U(モル比 3:2)	11
なし	27

TBAB, U, DES (A) は添加しない場合と同程度のコロニーが発生していたが，ChCl と DES (C) のコロニー数は添加しない場合に比べて少なかった．ChCl の毒性の低さは既知であり，DES (C) の毒性は低いと考えられる．しかし，化学物質に対する毒性の記述には注意が必要である．

4.5. 二酸化炭素吸着実験

(C) TBAB-U(モル比 3:2)，(D) ChCl-G(モル比 1:2)，(E) TBAB-EG(モル比 1:3) の DES の作製に成功した[図 11-図 14]．DES (C) は，27℃で固体[図 11]を示すが，80℃では液体[図 12]を示す．

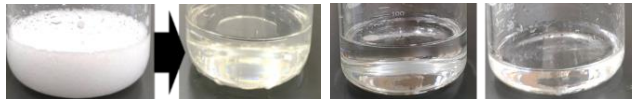


図 11:27℃ (C) 図 12:80℃ (C) 図 13:27℃ (D) 図 14:27℃ (E)

流量測定実験では、測定値に多少のばらつきが見られたが、すべてにおいて 200mL-300mL/分であり、平均の流量は 234mL/分となった。この実験において、水への二酸化炭素溶解は考慮せず、本研究では二酸化炭素の流量を 200mL-300mL/分とする。

先行研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾において、DES の二酸化炭素吸着量は、27℃、1MPa(大気圧の約 10 倍)の環境下で約 0.40mol/kg となっている。本研究では、27℃、0.1MPa(大気圧)の環境下でエアレーションを行うことにより二酸化炭素を吸着させた。

3g の DES(D) ChCl-G(モル比 1:2)を使用した場合、2 分の二酸化炭素のエアレーションで質量が 4.4mg 増加した。質量の増加分は、二酸化炭素の吸着量だと考えることができる。そのため、質量変化によって二酸化炭素吸着量の測定が可能であることが分かった。吸光度測定(190nm)では、二酸化炭素溶存量 19.5mg のときに 0.089Abs を示した。二酸化炭素吸着前と二酸化炭素吸着後において吸光度に違いが見られた。しかし、吸光度は安定せず吸光度測定による二酸化炭素吸着量の定量的な測定は厳しいと考えている。

3g の DES(E) TBAB-EG(モル比 1:3)と DES(C) TBAB-U(モル比 3:2)を使用した場合の二酸化炭素吸着量を[図 15]に示す。3g の DES(C) TBAB-U(モル比 3:2)+水 10 μ lでの実験結果を[図 16]に示す。どの種類でも時間経過とともに質量が増加していることから、二酸化炭素を吸着する性質を持っていると考えられる。2 分の二酸化炭素のエアレーションにおいて[図 15]より DES(E)は 0.022mol/kg、DES(C)は 0.020mol/kg の吸着量を示し、[図 16]より DES(C)は 0.027mol/kg、DES(C)+水 10 μ lは 0.024mol/kg の吸着量を示した。また、どの種類でも二酸化炭素吸着効率に違いはほとんど見られなかった。「4.3. 基本的な物性の調査」の結果において、DES(C)+水 10 μ lの粘度は大幅に下がった。DES(C)+水 10 μ lは、DES(C)と二酸化炭素吸着量の差がほとんどないことから、DES(C)の特性を維持し利用性が高くなったと言える。

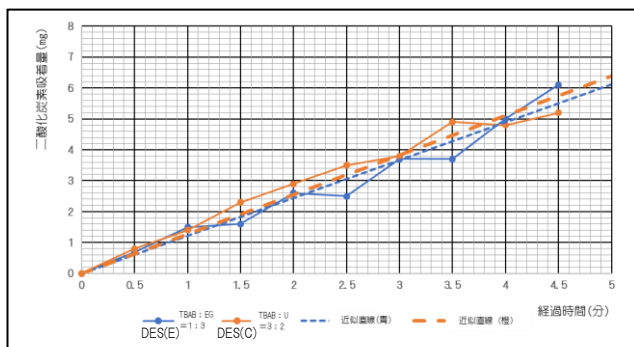


図 15: 3g の DES(C), DES(E) での二酸化炭素吸着量結果

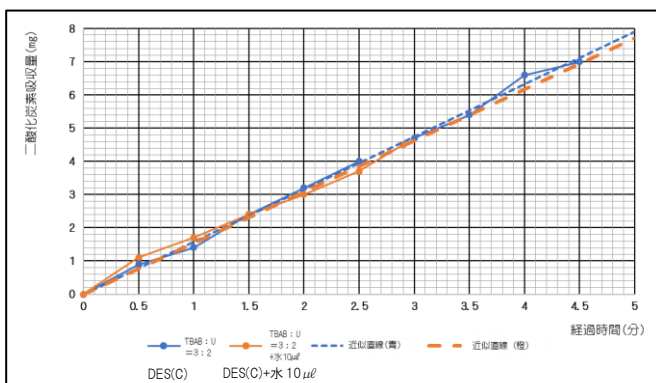


図 16: 3g の DES(C)+水 10 μ l での二酸化炭素吸着量結果

5. 結論・展望

5.1. 結論

(C) TBAB-U(モル比 3:2) の組み合わせで、共晶点 61.3℃である新規のDESを作ることができた。常圧でのDESの二酸化炭素吸着量を質量変化により定量化する実験系を確立した。DES(C)は、毒性が低く、10 μ l以上の少量の水を加えると大幅に粘度が下がった。DES(C)+水10 μ lの二酸化炭素吸着量はDES(C)と差がなかったが、利用性は高くなった。

5.2. 展望

二酸化炭素の吹き付けを自動化し、流量を一定にすることができれば、より正確なデータを取ることができる。

二酸化炭素吸着実験では、十分な量の二酸化炭素を用意し、各DESの最大二酸化炭素吸着量を調べる。また、本研究では二酸化炭素吸着量に関してのみ調べたが、二酸化炭素脱着量についても調査する必要がある。さらに、金属腐食性などの他の性質に関しても調査し、DESの使用可能性の拡大につなげる。

6. 謝辞

本研究のご指導、ご支援いただいた神戸高校課題研究担当の先生方、大阪大学の嶋田仁さんならびに神戸高校の関係者の皆様に感謝する。

7. 引用文献・参考文献

- (1) Emma L. Smith *et al.*, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. ACS Publications. 2014, 114, 21, 11060-11082.
- (2) Benworth B. Hansen *et al.*, Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. ACS Publications. 2021, 121, 3, 1232-1285.
- (3) 児玉大輔 *et al.*, ハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールからなる深共融溶媒の CO₂ 溶解度, <https://www.ce.nihon-u.ac.jp/researchcenter/wp-content/uploads/2019/04/9a858dfe4f3780ca256328eb37cae19e.pdf>. 2018
- (4) María Francisco *et al.*, A new low transition temperature mixture (LTTM) formed by choline chloride + lactic acid: Characterization as solvent for CO₂ capture. ScienceDirect. 2013, 340, 77-84.