

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法の コストと評価 (Vol.3)

－吸着剤の性能評価－

令和 4 年 3 月

Cost Evaluation of Direct Air Capture (DAC) Process (Vol. 3):

Evaluation of adsorption heat and capacity of DAC sorbent

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2021-PP-02

概要

DAC に用いる sorbent の性能評価を目的として、メソポーラスシリカ表面上のアミン分子に吸着した CO₂ の構造と吸着熱を ONIOM 法により評価した。ONIOM 法の Higher layer には APFD/6-311+G (2d, p) を、Lower Layer には B3LYP/6-31G (d) もしくは APFD/STO-3G を用いた。最適化構造の基準振動数と自由エネルギーから CO₂ の吸着平衡定数と被覆率を評価した。アミン分子とシリカ表面の相互作用が小さい場合、室温付近の平衡定数は小さく、大気中の低濃度 (400 ppm) の CO₂ を捕集することはできない。シリカ表面上のアミン面密度が大きく、隣接するアミン分子同士と表面の OH 基が相互作用する場合に DAC に適用可能な吸着構造が見出された。吸着熱が 71 kJ/mol の構造ではアミン効率 0.2 程度で、また吸着熱が 86 kJ/mol の構造ではアミン効率 0.5 程度で 400 ppm の CO₂ を捕集できる。吸着熱をより小さくして CO₂ 脱離回収に要するエネルギーを低減するためには、単純な Langmuir 機構ではない新しい機構に基づく吸着剤の開発研究が必要である。

Summary

For the purpose of performance evaluation of the sorbent to be used in DAC (Direct Air Capture), the structure of CO₂ adsorbed on the alkyl amine tethered on the mesoporous silica surface and the heat of adsorption were estimated by the ONIOM (our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics) method. APFD/6-311+G (2d, p) was used for the higher layer of the ONIOM method, and B3LYP/6-31G (d) or APFD/STO-3G was used for the lower layer of the same. The adsorption equilibrium constants and coverage of CO₂ were calculated based on the normal vibrational frequencies and free energies of the optimized structures. If the interaction between the amine molecule and the silica surface is weak, the equilibrium constant near room temperature is small and it is not possible to capture low concentrations (400 ppm) of CO₂ in the atmosphere. Adsorption structures applicable to DAC were found when the amine areal density on the silica surface is high and the interaction between adjacent amine molecules and the OH groups on the surface is strong. The 400 ppm of CO₂ can be collected at an amine efficiency of 0.2 when the structure has 71 kJ/mol of heat of adsorption, and at an amine efficiency of 0.5 when the structure has 86 kJ/mol of heat of adsorption. In order to reduce the energy required for CO₂ desorption and recovery by further decreasing the heat of adsorption, development and study of an adsorbent based on a novel mechanism instead of a simple Langmuir mechanism is necessary.

目次

概要

1. はじめに	1
2. 評価対象と評価方法	1
2.1 検討対象の Sorbent	1
2.2 吸着平衡定数と被覆率（吸着容量）の定式化	4
3. 計算結果	6
3.1 表面に固定されたアミノプロピルと $\text{CO}_2(\text{g})$ の反応	6
3.2 アミノプロピル二分子と $\text{CO}_2(\text{g})$ のメソポーラスシリカ表面上での反応	7
3.3 二点で表面に固定されたプロピルアミンへの CO_2 吸着	9
4. 結論	15
5. 政策立案のための提案	16
参考文献	16

1. はじめに

大気中の CO₂ を捕集する技術 (Direct Air Capture, DAC) が、CO₂ ゼロ排出社会を実現するために必須の技術であることは広く認識されてきている [1-4]。現在、商用化されている DAC 技術は、化学吸収液 (Solvent) を用いるシステムと固体吸着剤 (Sorbent) を用いるシステムの二つに大別される。

化学吸収液を用いるシステムの代表例として、カナダの Carbon Engineering 社で開発されているシステム [5] がある。このシステムでは強塩基性水溶液 (KOH) を大気と接触させて CO₂ を炭酸塩 (K₂CO₃(aq)) として捕集し、さらにこれを Ca(OH)₂ と反応させて固体炭酸塩 (CaCO₃(s)) として回収する。このシステムは比較的大規模化が容易であり、年間 100 万トン CO₂ クラスのシステムの開発が進められている。LCS ではこの KOH-CaCO₃ 法のコスト評価を行っている [6] が、Carbon Engineering 社のパイロットプラントと同等の CO₂ 捕集量 (112 t-CO₂/h) のシステムを国内で稼働させた場合のコストは 35 円 /kg-CO₂ であった。この方法では、CO₂ を炭酸カルシウム (CaCO₃) ペレットから回収する際に 900 °C 程度の高温が必要であり、エネルギー消費が大きいことが課題である。

固体吸着剤による DAC 技術の商用化では、スイスの Clime Works 社の例がある。このシステムは吸着剤としてナノファイバー (セルロース) に固定したアミンを用い、吸着した CO₂ の脱離は温度-圧力スイング (Temperature-Vacuum-Swing) により行うバッチシステムで、比較的小規模 (年間 1,000 ~ 4,000 t-CO₂ 程度) である [7-9]。LCS で行った評価 [10] によれば、この固体吸着剤を用いて捕集量 112 t/h のシステムを国内で稼働させたときのコストは 115 円 /kg-CO₂ である。CO₂ 脱離に必要な温度は 100 °C 程度と KOH-CaCO₃ 法に比べて大幅に低い、固体吸着剤が高価であり、また寿命が短い等課題も多い。CO₂ 脱離のエネルギーが比較的小さい事、および装置が簡便である事などから、MOF (Metal-Organic Framework) 等を含む新規固体吸着剤の開発が我が国を含む世界各国で活発に進められている。

本提案書では、高効率・高速 DAC を実現するための研究開発の方向を提案する。このために、まず固体吸着剤の吸着エネルギーと吸着容量を定量的に評価できる理論モデルを量子化学と統計熱力学に基づいて構築する。このモデルに基づいて、典型的な CO₂ 吸着剤 (メソポーラスシリカ上に固定したアミン) の吸着エネルギーと容量を評価し、DAC 用固体吸着剤の課題を明らかにする。この解決すべき課題を踏まえて、DAC 実現のための新規吸着剤開発研究の方向を提案する。

2. 評価対象と評価方法

2.1 検討対象の Sorbent

DAC に用いる Sorbent として最も研究例の多い Class 2 の sorbent (アミンなどの吸着材分子が固体表面に化学結合している吸着剤) のうち、メソポーラスシリカ上に固定されたアミンを対象とする。

(1) メソポーラスシリカ表面

メソポーラスシリカ表面のモデルとしては、常温・常圧での安定相である α -quartz 結晶の {0001} 表面が用いられる [11, 12]。 α -quartz の結晶の空間群は P3₁21 であり、単位胞は $a = 4.921$, $b = 4.921$, $c = 5.463$ Å, $V = 113.59$ Å³ (単位胞体積)、 $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 120$ degree で与えられる。結晶描画ソフト VESTA[13] を用いて描いた単位胞と {0001} 表面の結晶構造を図 1 に示す。この表面上にアミンリンカーを固定し、そのアミン分子に CO₂ 分子が化学吸着した構造とエネルギーを密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) により求める。このような計算を行うためには、結晶表面を簡略化したスラブモデルを構築する必要がある。ここでは nT モデル (n 個の Tetrahedral Si 原子からなる α -石英表面モデル) を用いた [12, 14, 15]。

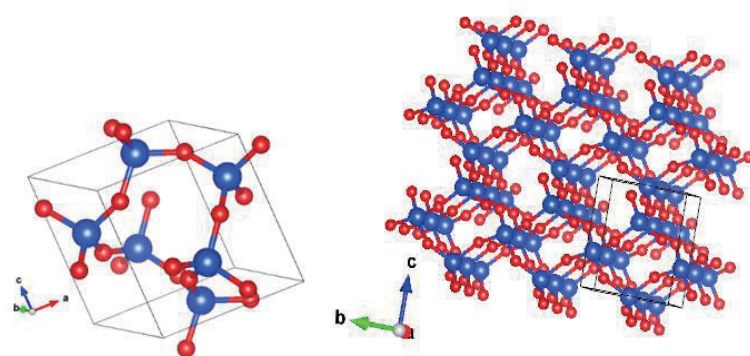


図 1 α -quartz の単位胞と {0001} 表面の結晶構造 (Si 原子 : 青、O 原子 : 赤)

図 1 の表面構造から切り出した 5T モデルを図 2 に示す。このモデルでは表面にアミンリンカーと結合可能な 4 つの酸素原子 (図 2 の黄色の酸素原子) があり、のちに述べるように 3 点でリンカーと結合する場合はリンカー 1 分子が表面に結合できる。表面酸素原子間距離は 3.41, 3.41, 3.92 Å で、4 つの酸素原子が作る平行四辺形の対角線間距離は 3.41×7.75 Å である。表面およびバルクの酸素原子はすべて水素原子で終端してある。

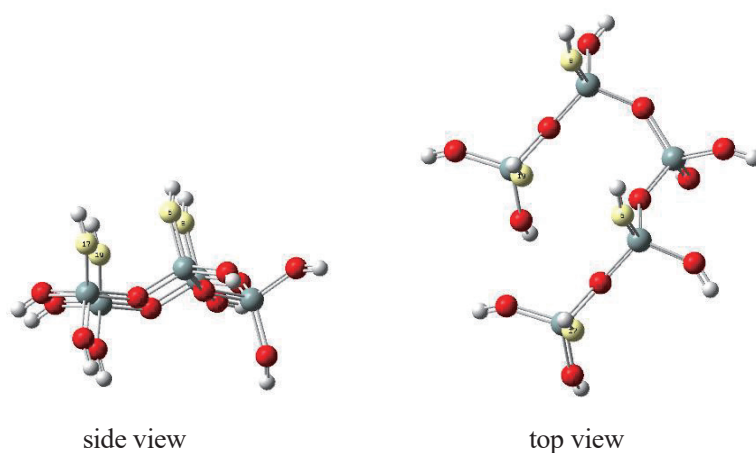


図 2 メソポーラスシリカ表面の 5T モデル (H : 白、Si : 薄紫、O : 赤、O : 黄 (反応性))

気相の CO_2 分子が固体表面にテザリングされた二つのアミン分子と相互作用する場合は 5T モデルでは扱えず、より大きな 8T モデルを用いる。図 3 に 8T を示すが、このモデルでは 6 個の表面酸素原子がある。

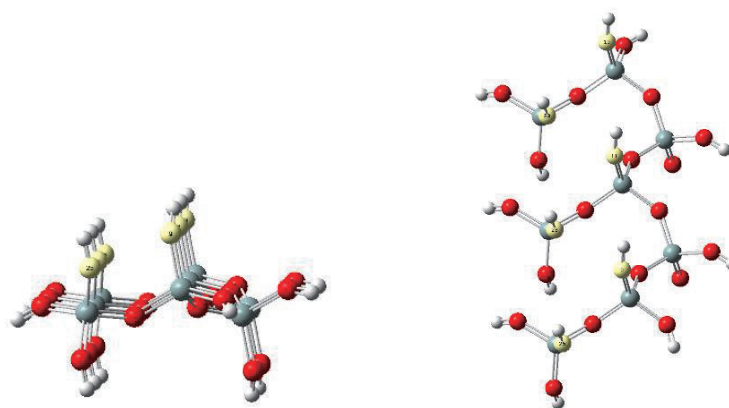


図3 メソポーラスシリカ表面の 8T モデル (H : 白、Si: 薄紫、O : 赤、O : 黄 (反応性))

さらに表面のアミノ基と気相の CO_2 が、メソポーラスシリカ上の OH 基と相互作用する場合がある。このような状況をシミュレートするためにはさらに大きな表面モデルが必要となる。図 4 にこの目的のために構築した 17T モデルを示す。

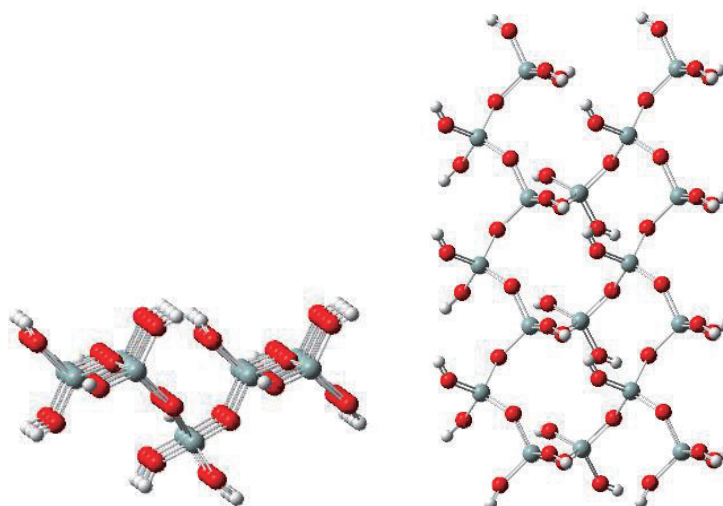


図4 メソポーラスシリカ表面の 17T モデル (H : 白、Si: 薄紫、O : 赤)

(2) アミンリンカー

メソポーラスシリカ上にアミンをテザリングするためのリンカーとして、使用例の多い 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) を検討する [14-21]。密度汎関数法 (B3LYP/6-31G (d)) により最適化した構造を図 5 に示す。

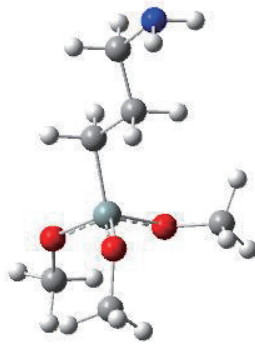


図 5 APTMS の構造 (B3LYP/6-31G (d)) (N: 青、C: 灰、Si: 薄紫、O: 赤、H: 白)

APTMS の Si に結合した三つのメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) は、メソポーラスシリカ表面を修飾する過程で加水分解によりすべて OH 基になると考えられている [18]。その結果生成するアミノプロピルトリシラノール ($\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OH})_3$) がシリカ表面と 1 ～ 3 点結合する。一方、Afonso ら [4] はシリカ表面で 2 点結合していて、残りのメトキシ基は OH で置換されずにそのまま残っているとしている。

2.2 吸着平衡定数と被覆率（吸着容量）の定式化

図 2-4 で示されるシリカ表面を図 5 の APTMS により修飾して得られるアミン分子に大気中の CO_2 が化学吸着するプロセスの吸着熱と吸着平衡定数、および平衡被覆率（平衡吸着量）を理論的に予測する。吸着熱は量子化学計算（DFT 計算）により求められる。また、吸着分子の構造最適化により、吸着分子の振動数と構造も量子化学計算により求められ、これらから分子分配関数を計算することにより平衡定数も計算できる。ここでは統計熱力学を用いて、平衡定数と平衡吸着量の関係を定式化する。

以下の仮定の下に、メソポーラスシリカにテザリングされたアミンへの気相分子の吸着平衡定数と平衡吸着量を評価する。

(a) メソポーラスシリカ表面上にテザリングされたアミン A と気相分子が吸着したアミン B の回転、並進自由度はゼロで、振動自由度のみとする。

(b) アミノプロピルに吸着した気相分子 C (CO_2 あるいは H_2O) と周りの分子との相互作用は無視できる。

(c) 気相分子が吸着したアミン B はそのサイトに固定され、表面拡散しない。

(a) - (c) の仮定は、代表的な化学吸着過程である Langmuir 吸着が成立するための仮定でもある。気相分子の熱力学量を添え字 g で、表面化学種の熱力学量を添え字 s で表し、次の吸着反応を考える。



メソポーラスシリカ上に固定されたアルキルアミンを A(s)、気相分子が吸着したアルキルアミンを B(s) とし、アミンサイトの総数を M 、気相分子が吸着していないアミンサイト数を N_A 、気相分子が吸着したサイト数を N_B とする。被覆率（気相分子の吸着率）を θ とすると

$$\theta = \frac{N_B}{M} \quad M = N_A + N_B \quad (1)$$

である。サイト A に固定されたアルキルアミンの分子分配関数を q_A 、気相分子が吸着したサイト B の分子の分子分配関数を q_B とすると、表面分子の集合分配関数 Q は

$$Q = \frac{M!}{N_A!N_B!} q_A^{N_A} q_B^{N_B} \quad (2)$$

と書ける [20]。この時の表面の化学ポテンシャル μ_s は

$$\mu_s = -k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial N_B} \quad (3)$$

である。 k_B はボルツマン定数である。スターリングの近似式を用いると

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_B} = \ln \frac{M - N_B}{N_B} \frac{q_A}{q_B} = -\ln \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{q_A}{q_B} \quad (4)$$

が導かれる。表面に固定された分子 A および B は並進、回転の自由度はないので、分子分配関数は振動の自由度のみで定まる。A、B の 0 K におけるエネルギー (振動のゼロ点エネルギー (ZPE) + 電子エネルギー) を $\varepsilon_{0,A}$ 、 $\varepsilon_{0,B}$ とすると、分配関数の比は

$$\frac{q_A}{q_B} = e^{-(\varepsilon_{0,A} - \varepsilon_{0,B})/k_B T} \frac{q_{v,A}^0}{q_{v,B}^0} \quad (5)$$

と書ける。 $q_{v,i}^0$ は基底状態を基準とした分子 i ($i = A$ or B) の振動分配関数である。また、

$$\varepsilon_{0,i} = \varepsilon_{e,i} + \varepsilon_{v,i}^0 \quad (6)$$

で、 $\varepsilon_{e,i}$ は分子 i の電子基底状態のエネルギー、 $\varepsilon_{v,i}^0$ は振動のゼロ点エネルギー (ZPE) である。振動の分配関数は、調和振動子を仮定すると

$$q_{v,i}^0 = \prod_j 1 / (1 - \exp(-\frac{\theta_{v,j}}{T})) \quad (7)$$

で与えられる。 $\theta_{v,j}$ は基準振動 j の振動特性温度である。

(5) 式を (4) 式に代入すると、表面分子の化学ポテンシャルは

$$\mu_s = \varepsilon_{0,s} + k_B T \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{q_{v,A}^0}{q_{v,B}^0} \quad (8)$$

$$\varepsilon_{0,s} = \varepsilon_{0,B} - \varepsilon_{0,A} \quad (9)$$

となる。一方、気相分子の化学ポテンシャルは

$$\mu_g = \varepsilon_{0,g} - k_B T \ln q_g^0 + k_B T \ln p/p^0 \quad (10)$$

である。ここで p^0 は標準圧力 (1 bar) で、 q_g^0 は気相分子の基底状態を基準とした分子分配関数、 $\varepsilon_{0,g}$ は 0 K における気相分子のエネルギー (= ZPE + 電子エネルギー) である。気相分子を調和振動子および剛体回転子と仮定して分配関数を求めた。

吸着平衡下では気相と表面の化学ポテンシャルは等しいので、(8) 式と (10) 式が等しい。したがって次の関係 (Langmuir 吸着式) が得られる。

$$\frac{\varepsilon_{0,g} - \varepsilon_{0,s}}{k_B T} = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{q_{v,A}^0 q_g^0 p^0}{q_{v,B}^0 p} \quad (11)$$

吸着平衡定数 K_p は

$$K_p = \exp\left(\frac{\varepsilon_{0,g} - \varepsilon_{0,s}}{k_B T}\right) \frac{q_{v,B}^0}{q_{v,A}^0 q_g^0} \quad (12)$$

である。 $\varepsilon_{0,g} - \varepsilon_{0,s} = (\varepsilon_{0,g} + \varepsilon_{0,A}) - \varepsilon_{0,B}$ は 0 K における吸着エネルギーである。また吸着平衡時の気相分子の吸着率 (= (単位表面積当たりの気相分子の吸着数) / (単位表面積当たりのアミン分子の数)) は次式で与えられる。

$$\theta = \frac{K_p \left(\frac{p}{p^0}\right)}{1 + K_p \left(\frac{p}{p^0}\right)} \quad (13)$$

3. 計算結果

3.1 表面に固定されたアミノプロピルと CO_2 (g) の反応

メソポーラスシリカ表面にアミノプロピルがどのように固定されるかを DFT 計算により調べた。APTMS が三点結合で 5T 表面に結合した場合の安定構造は多数存在するが、これらの構造異性体のうちエネルギーの低い構造の例を図 6 に示す。この計算では表面の OH 基とシリル基に結合している酸素原子はフレキシブルとし、バルクの Si および O 原子と、終端目的の水素原子は固定し、B3LYP/6-31G (d) により構造最適化を行った。計算は Gaussian16 Rev.B.01[21] による。

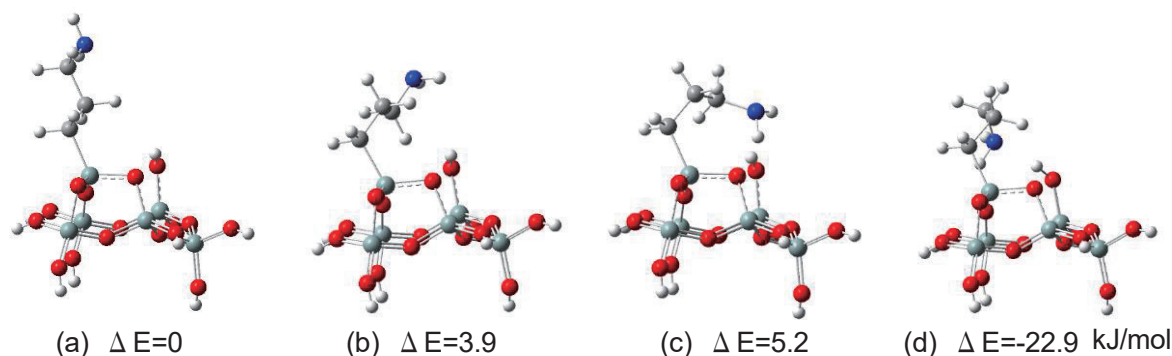


図 6 5T 表面上に 3 点結合で固定されたプロピルアミンの構造とエネルギー (B3LYP/6-31G(d))
 (ΔE は(a)の構造 (5T-apr(a)) を基準とした相対値。ゼロ点振動エネルギーは含まない)

図 6 の(a) (以降 5T-apr (a) と表記する) はシリカ表面上の OH 基との相互作用はほとんどなく、孤立した (気相の) アルキルアミンと同等である。5T-apr (b), 5T-apr (c) はアルキル鎖がベントした構造であるが、(a) と同様に表面との相互作用は弱い。一方、5T-apr (d) のアミノ基は表面 OH と強く相互作用し、エネルギーは大幅に (-22.9 kJ/mol) 安定化している。

5T-apr (a) - (c) の構造のアルキルアミンと CO_2 の反応は、気相のアルキルアミンと CO_2 の反応と同等であり、いずれの構造も分子錯体を生成するが、この分子錯体からアルバミン酸 (RNHCO_2H) への異性化の反応障壁は 4 員環の遷移状態を経由するためが高く、また吸熱反応であるので (乾燥した H_2O が存在しない場合の) DAC 条件下では進行しない [10]。一方、5T-apr (d) と CO_2 の反応では、表面上の OH 基の H がアミノ基と強く相互作用して、 $\text{R-NH}_3^+-\text{CO}_3^-(\text{s})$ 遷移状態 (Carbamate Zwitterion) を経由して CO_2 がシリカ表面に直接化学吸着する経路が見出された。この経路を図 7 に示す。

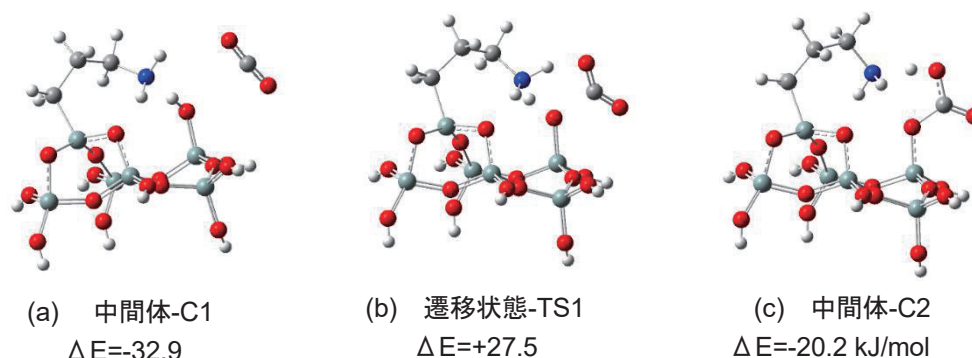


図 7 5T-apr(d) + CO_2 + OH(s) $\Rightarrow$ 5T-apr(d) + $\text{HCO}_2\text{O}(\text{s})$ 反応経路
 (エネルギーは始原系をゼロとした B3LYP/6-31G(d) による値)

CO₂ が表面 OH 基に近づくにつれて、OH 基の H はアミンに移行し、遷移状態は Zwitterion となる。当初 NH₂ 基にあった H は最終的には表面 O 原子に結合した CO₂ に移動する。反応障壁の高さは CO₂ と T5-apr(d) の始原系の安定中間体からは 60.4 kJ/mol と高く、常温付近では極めて遅い反応で、DAC に用いることはできない。

アミンと CO₂ 系の反応に関する DFT 計算では、分散力と分極関数が重要であることが指摘されている [21, 22]。これらを考慮していない B3LYP/6-31G(d) レベルの計算ではエネルギー精度は充分でないと考えられるので、ONIOM¹⁾ 法 [23, 24] により反応に関与する部分については APFD/6-311+ G(2d, p) で、バルク結晶原子（原子位置は固定）については B3LYP/6-31G(d) により計算を行った。ゼロ点振動エネルギー（ZPE）を補正したエネルギー $\Delta(E_0 + ZPE)$ の計算結果を表 1 に示す。

表 1 CO₂ + OH(s) = >HCO₂-O(s) (図 7 の反応) のゼロ点補正エネルギー (kJ/mol) の比較

Method	Complex-1	TS	Complex-2
B3LYP/6-31G(d)	-30.4	35.4	-10.9
ONIOM ^{*)}	-35.0	39.7	-5.3

*) ONIOM APFD/6-311 + G(2d, p) : B3LYP/6-31G(d)

3.2 アミノプロピルニ分子と CO₂(g) のメソポーラスシリカ表面上での反応

Miller ら [25] は固体表面に固定された隣接するアミン 2 分子が CO₂ と相互作用していることを赤外振動スペクトル測定により示している。また、LCS では気相のアミン 2 分子と CO₂ および CO₂/H₂O との反応についての検討を行っている [10]。ここではシリカ表面にプロピルアミン 2 分子が隣接して 3 点結合により固定されている場合について、CO₂ の吸着過程を調べる。このためには、表面にリンカーと結合し得る酸素原子が 6 個必要で、8T 表面モデル (図 3) が必要となる。8T 表面にアミノプロピル 2 分子がテザリングされた構造にも多数の配座異性体が存在するが、見出された安定構造のうちの最も安定な（低エネルギーの）構造の一例を図 8 に示す。図 8 では、構造を見やすくするために凍結している原子（メソポーラスシリカ結晶のバルク原子）はスティックモデルで表している。また、図 8 は ONIOM 計算 (APFD/6-311 + G(2d,p)/6-31G(d)) の結果であるが、凍結原子は lower layer (B3LYP/6-31G(d)) としている。二つのプロピルアミン分子のアミノ基は強く相互作用しているが、8T 表面の制約から表面との相互作用はない。したがって、気相の CO₂ 分子との反応は、束縛されていないアミン 2 分子との反応と類似であることが予想される。

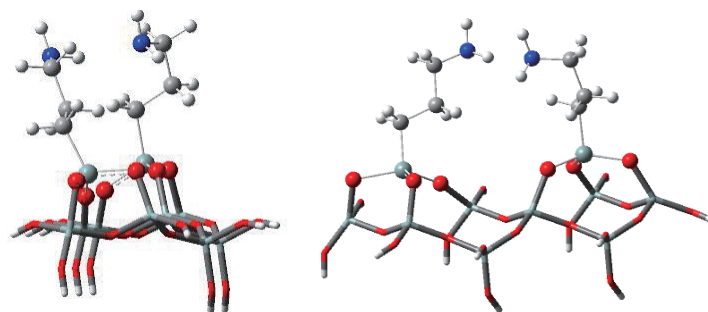


図 8 8T 表面上のアミノプロピル 2 分子の安定構造 (ONIOM: APFD/6-311+G(2d, p): B3LYP/6-31G(d))
 バルク原子 (凍結) はスティックで表現、カラーコードは図 7 と同じ

¹⁾ ONIOM 法 : “our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics”

CO₂ が一方のアミンに近づくと、安定な分子錯体 C1 (図 9(a)) を経由して遷移状態 (図 9(b)) を経て安定なカルバミン酸 (図 9(c)) を生成する。遷移状態では、CO₂ が結合しているアミンの水素原子が他方のアミンに近づいてカルバメートを生じている。

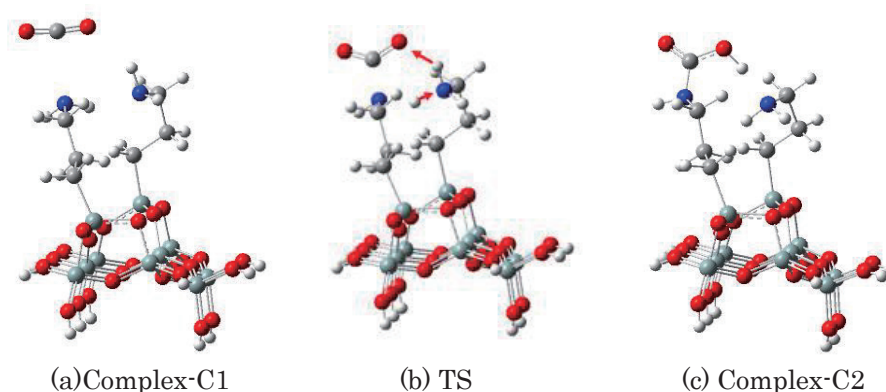


図 9 8T 表面上のプロピルアミン 2 分子と CO₂ の反応 (B3LYP/6-31G(d))

この反応では図 9 に示すように、CO₂ が付加したアミンの水素原子が隣接アミンに移動し、もともと隣接アミンにあった水素原子は CO₂ に移動する、という二つの水素原子の移動を伴う反応となっていて、4 員環の TS を経由してカルバミン酸を生成する反応に比して大幅に反応障壁が低下する。表 2 に反応中間体と遷移状態のゼロ点補正をしたエネルギーを示す。

表 2 CO₂ + di-aminopropyl の反応のエネルギー ($\Delta(E_0 + \text{ZPE})$ kJ/mol)

Method	Complex-1	TS	Complex-2
B3LYP/6-31G(d)	-26.79	44.86	-4.53
ONIOM*)	-38.39	7.41	-38.04

*) ONIOM APFD/6-311 + G(2d, p) : B3LYP/6-31G(d)

表 3 8T 表面上の 2 本のプロピルアミンへの CO₂ の平衡吸着定数と吸着量
 (表 2 の ONIOM による計算で Complex-C2 (図 9) が生成した場合)

温度 (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K-mol)	ΔG (kJ/mol)	K_p	θ 400 ppm CO ₂
0	-43.4	-179	5.40	9.28E-2	3.71E-5
25	-43.9	-180	9.89	1.82E-2	7.42E-6
100	-45.6	-185	28.2	2.01E-4	8.04E-8

ONIOM による APFD の計算によれば、0 K における吸着熱 ($= -\Delta H$) は 38.4 kJ/mol の発熱である。この場合について、2.2 の結果を用いて、ギブス自由エネルギー変化、吸着平衡定数および平衡吸着量を求めた。25°C における吸着熱は 43.9 kJ/mol と大きい、吸着に伴うエントロピー減少がある ($(\Delta S = -180 \text{ J/K-mol})$ node) ので、自由エネルギー変化は $\Delta G > 0$ となり、平衡定数は小さく吸着量も ppm オーダーで、400 ppm の大気中の CO₂ は吸着されないことが分かる。大気中の CO₂ が表面上に固定されると、並進と回転の自由度がなくなり振動の自由度のみとなり、エントロピーが減少する。したがって、(12) 式の前指数因子にある分配関数の比 (表面 CO₂ の振動自由度の

みの分配関数と気相の吸着 CO_2 の並進・回転・振動の分配関数の比) が小さくなり、結果として平衡定数が小さくなる。一方、(13) 式から分かるように 400 ppm の CO_2 ($p/p^0 = 4 \times 10^{-4}$) の θ (吸着量) が ~ 1 のオーダーになるためには、 $K_p > 10^4$ でなければならないことが分かる。分配関数の比は $10^9 \sim 10^{11}$ 程度である。 5×10^9 であるとしても室温付近で吸着量が実用的な値になるためには吸着熱は 71 kJ/mol 以上でなければならないことが分かる。

3.3 二点で表面に固定されたプロピルアミンへの CO_2 吸着

Cho ら [26] は、メソポーラスシリカ上に固定されたアミンが CO_2 を吸着する場合、シリカ基板上の OH 基が重要な役割を示すことを DFT 計算 (VASP[27] による計算) により示した。メソポーラスシリカ基盤の寄与は、近年多くの論文で指摘されている [4-7, 28]。この基板上的 OH とアミンの相互作用を考慮するためには、より大きなメソポーラスシリカ表面モデルが必要となる。また、既往の研究から、アミン 2 分子と CO_2 の相互作用も考慮する必要がある。このような状況を考慮できる表面モデルとして、図 4 に示す 17T モデルを構築した。図 4 の構造を初期値として ONIOM (APFD/6-311+G(2d,p) : APFD/STO-3G) 法により表面 OH 基の配置を最適化した。

3.3.1 17T 表面上の孤立したプロピルアミンと CO_2 の反応

3.1 および 3.2 では文献 [14, 15] に従ってメソポーラスシリカ上に 3 点で固定された APTMS について検討したが、2 点結合が安定であるとする文献も多い [16-18]。ここでは表面 OH 基の寄与を検討するためによりフレキシブルな 2 点結合を検討する。このモデルでは APTMS の三つのメトキシ基のうち二つのメトキシが外れて表面上の酸素原子と結合する。残りの一つのメトキシ基はそのまま保存される。2 点で固定されて、残りのメトキシ基がフリーなのでアルキルアミノ鎖は「倒れて」表面に近づき易くなる。

17T 表面上で 2 点結合する APTMS の安定構造は多数存在するが、探索した構造のうち、最も低エネルギーであった構造を図 10 に示す。

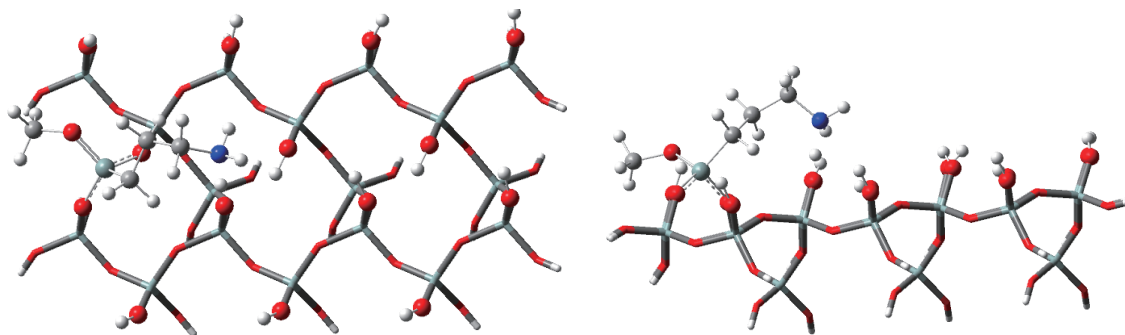


図 10 17T 表面上に 2 点結合で固定されたプロピルアミンの安定構造の例 (1)
(構造最適化は ONIOM (APFD/6-311+G(2d,p) : APFD/STO-3G) による。この構造を apr1 とする)

図 10 の構造では、アミノ基に近接する OH 基の O-H 距離は 0.96 Å から 1.07 Å に増加していて、アミノ基の N との水素結合が強くなっていることが分かる。図 10 以外にも多数の安定構造が存在する。例えば図 11 の構造では、 NH_2 基と OH 基の距離が図 10 より大きく、31 kJ/mol だけ図 10 より E_0 (ゼロ点振動エネルギーを含まない電子基底状態のエネルギー) は大きい。

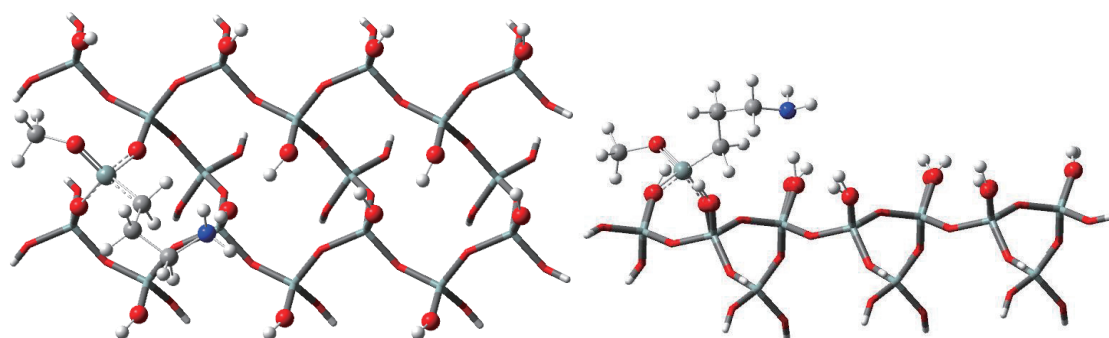


図 11 17T 表面上のプロピルアミンの安定構造の例 (2)

以降では最安定構造と考えられる図 10 の構造のアミンによる CO_2 吸着を検討する。 CO_2 が吸着した安定構造は多数存在するが、吸着エネルギーが比較的大きな代表的な構造を以下に示す。図 12 は図 10 のプロピルアミン (以後 apr1 と略記) と CO_2 が分散力によって安定化されたときの構造で、0 K における吸着熱 $Q_{ad}(0\text{ K}) = -\Delta H(0\text{ K}) = -\Delta(E_0 + \text{ZPE}) = 31.6\text{ kJ/mol}$ である。

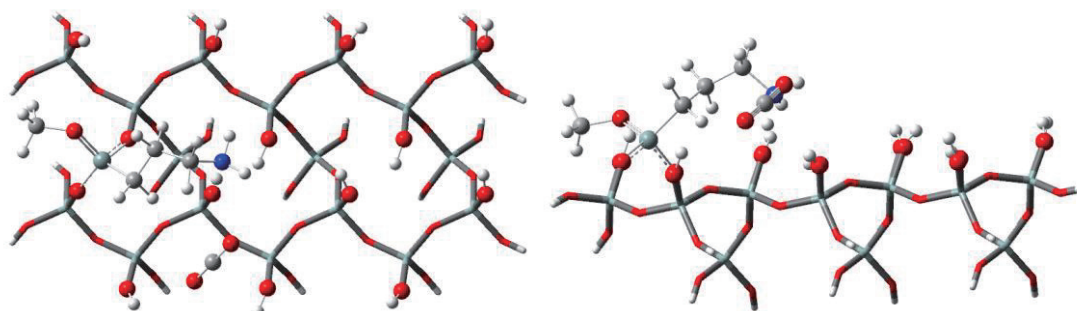


図 12 apr1 (図 10 のプロピルアミン) - CO_2 の安定吸着構造 (1)
 $Q_{ad}(0\text{ K}) = 31.6$ 、 $\Delta E_0 = -33.7\text{ kJ/mol}$ (ONIOM による計算値)

図 13 は表面 OH 基の H がアミノ基と結合してアンモニウムイオンとなり、H が引き抜かれた O 原子に CO_2 が結合し、この CO_2 が隣の OH 基との水素結合により安定化している構造であり、 $Q_{ad}(0\text{ K}) = 11.5\text{ kJ/mol}$ であった。この構造に対しては $\Delta E_0 = -43.2\text{ kJ/mol}$ であるが、ZPE (ゼロ点振動エネルギー) の違いが大きく吸着熱は小さくなっている。

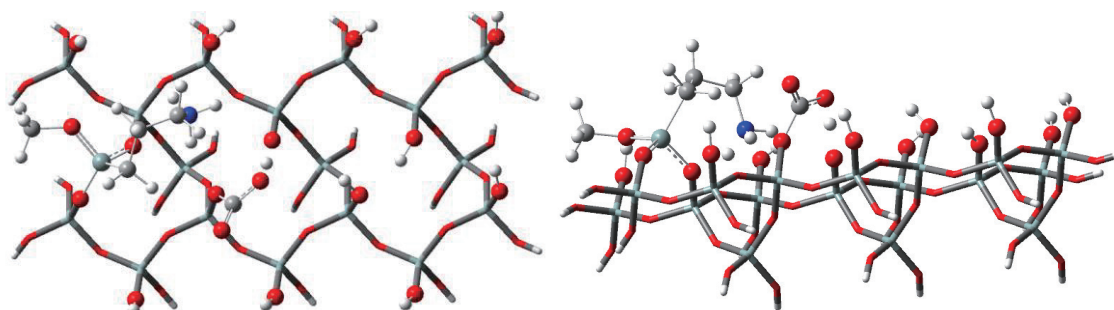


図 13 apr1- CO_2 の構造 (2) $Q_{ad}(0\text{ K}) = 11.5$ 、 $\Delta E_0 = -43.2\text{ kJ/mol}$

17T 表面にテザリングされたプロピルアミンに CO_2 が吸着した構造は多数見出されたが、そのなかで最も安定な構造 (ΔE_0 が最も小さい構造) が図 14 で、アミノ基に OCOH が結合したカル

バミン酸となっている (Complex1)。アミノ基の N 原子は表面上の OH 基と強く相互作用していて、 $Q_{ad}(0\text{ K})=53.7$ 、 $\Delta E_0 = -64.4\text{ kJ/mol}$ であり、吸着熱も図 12, 13 に比べて大きい。この構造に対して、吸着平衡定数、吸着に伴うギブス自由エネルギー変化、および吸着率 θ を 2.2 の方法に従って計算した。ただし、表面プロピルアミン、および CO_2 が吸着した分子の分配関数は、バルク固体中の原子を固定して表面分子を ONIOM 法により最適化した構造のもとで、プロピルアミン- CO_2 および表面上の OH 基のみ (ONIOM higher layer の原子全て) の基準振動を用いて評価した。

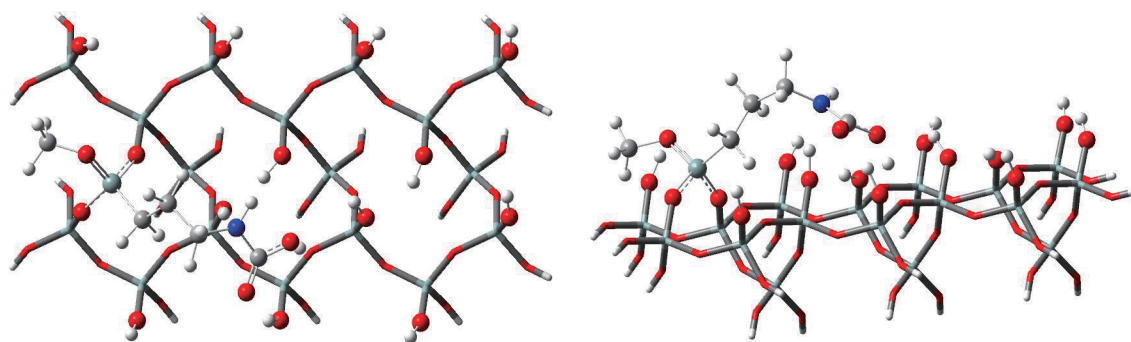


図 14 apr1- CO_2 の構造 (3)-Complex1 $Q_{ad}(0\text{ K})=53.7$ 、 $\Delta E_0 = -64.4\text{ kJ/mol}$

図 15 に $\text{apr1} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Complex1}$ に対する自由エネルギー変化 ΔG との温度依存性を示す。40 °C 以下では $\Delta G < 0$ であるが、高温では $-T \Delta S$ の寄与が大きく $\Delta G > 0$ となる。式 (13) から、 $p/p^0 = 400\text{ ppm}$ の大気中の CO_2 を吸着するためには、 K_p の値が 10^4 以上必要であることを 3.2 で指摘したが、この反応では 0 °C においても $K_p = 25$ 程度である。この反応による CO_2 捕集の平衡被覆率を図 16 に示す。この図から、 CO_2 が 10% 程度の火力発電所排ガスであればメソポーラスシリカ+アミンを用いた Sorbent を用いた捕集が可能であるが、予想通りに DAC の場合には被覆率は 0.1% であり実用的には用いられないことが分かる。

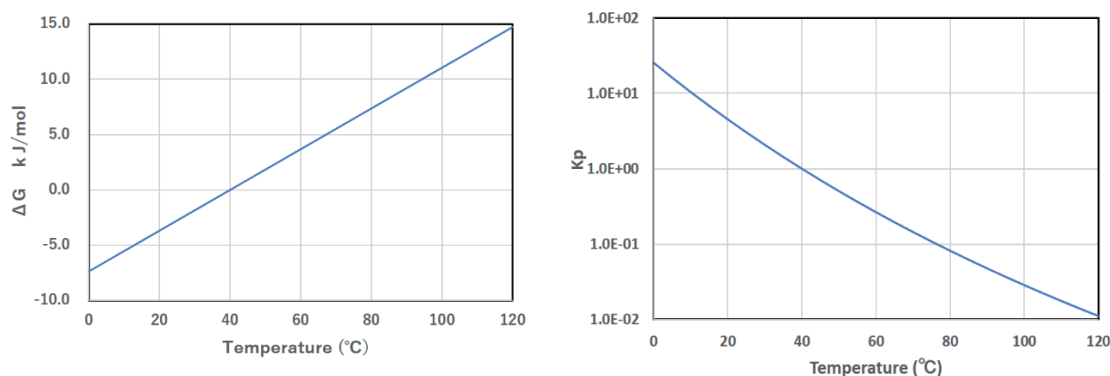


図 15 $\text{apr1} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Complex1}$ の反応の自由エネルギー変化 ΔG と平衡定数 K_p

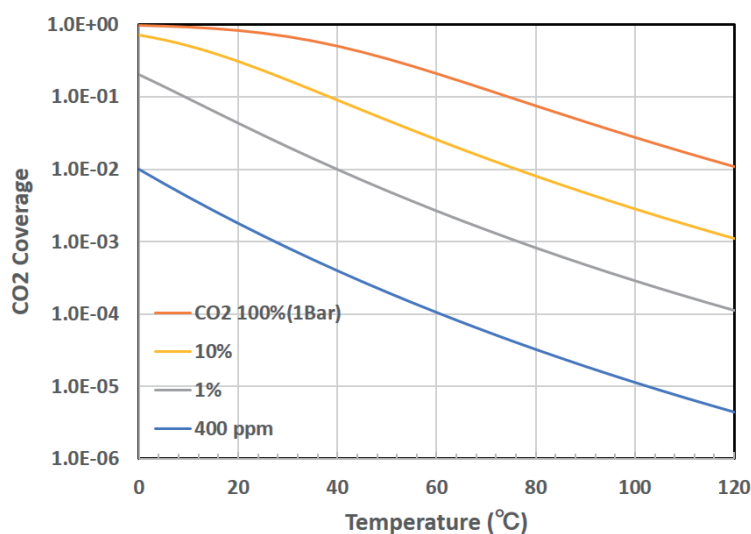


図 16 17T 表面上での apr1 + CO₂ の反応による complex1 の被覆率 θ の温度、圧力依存性

3.3.2 17T 表面上のプロピルアミン 2 分子と CO₂ の反応

Cho ら [26] はプロピルアミン 2 分子と表面のシラノール基 (-OH 基) が CO₂ 吸着に関与する事を指摘している。この機構を検討するために、まず 17T 表面上に 2 点でテザリングされたプロピルアミン 2 分子の局所安定構造の探索を行った。プロピルアミン 2 分子の安定構造は極めて多数存在するが、見つかった安定構造のうちの最もエネルギーの低い構造を図 17 に示す。以降、この構造を daprl (dual aminopropyl-1) と略記する。

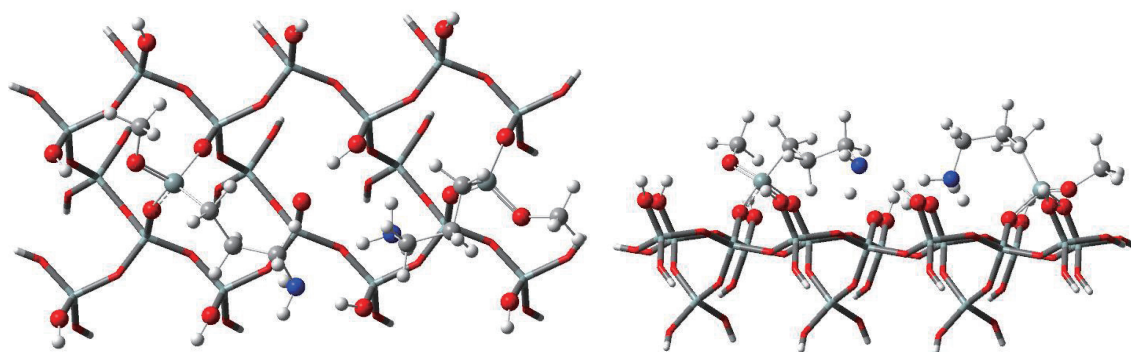


図 17 17T 表面上のアルキルアミン 2 分子の構造 : daprl

この構造では、一つのアミンから他方アミンへの水素原子移動によりアンモニウムイオンが生成され、シラノール基の水素原子が、水素原子が引き抜かれたアミンに移動している。この表面に CO₂ が吸着した構造として、図 18 の構造 (Product1) が見出された。

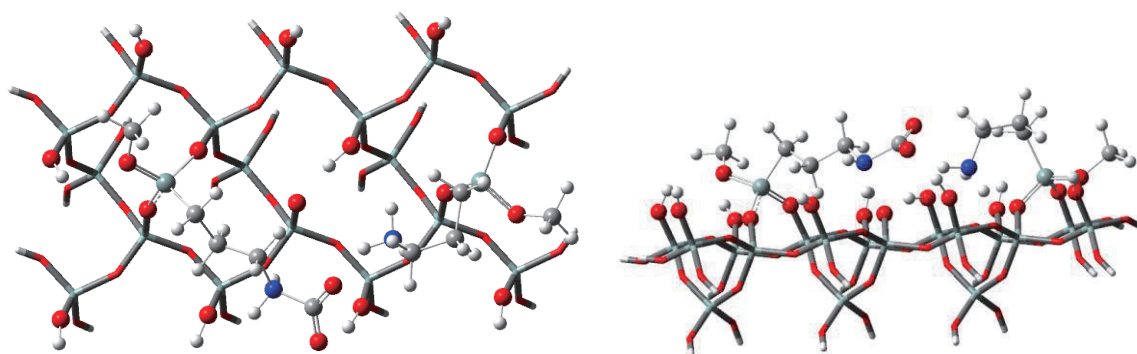


図 18 CO₂ + dapr1 表面の安定構造 (Product1) ($\Delta(E_0 + \text{ZPE}) = -71.1 \text{ kJ/mol}$)

図 18 の構造 CO₂ と NH₂ の間の C-N 結合距離をパラメータとして、部分最適化した時の全電子エネルギープロファイルを図 19 に示す。C-N 距離が 3 Å 付近で分散力による錯合体を形成し、2.4 Å 付近の遷移状態を経由して安定な生成物 Product1 を形成する。遷移状態のエネルギーは無限遠における CO₂ + dapr1 のエネルギーより低く、生成物 Product1 は反応障壁無しに生成されることが分かる。ゼロ点振動エネルギー補正した 0 K における吸着熱は $\Delta(E_0 + \text{ZPE}) = 71.1 \text{ kJ/mol}$ である。

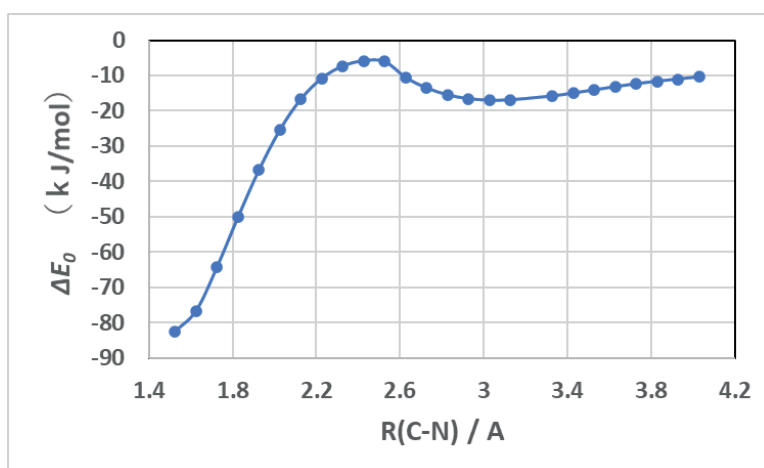


図 19 dapr1 + CO₂ =>Product1 の部分最適化エネルギープロファイル
 (ONIOM APFD/6-311 + G(2d, p): APFD/3-21G)

dapr1 + CO₂ =>Product1 の反応の平衡吸着量を 2.2 の方法により求めた結果を図 20 に示す。 θ (13 式) はここではアミン 2 分子に対して定義されているので CO₂ 捕集効率は大気中 400 ppm の CO₂ に対して 20 °C で $0.67/2 = 0.34$, 30 °C で $0.42/2 = 0.21$ である。Didas らの実験 [17] では、アミン表面密度 1.3-2.7/nm² の時にアミン 1 分子当たりの CO₂ 捕集効率は 0.17-0.24 であり、Product1 (17T 表面ではアミン表面密度 1/nm²) の CO₂ 捕集効率と同程度である。CO₂ 脱離に T-swing を用いた場合、80 °C で吸着率を 0.01 以下とすることができる。また、20 °C で Vacuum-swing を行う場合は 0.01 bar 程度が必要である。

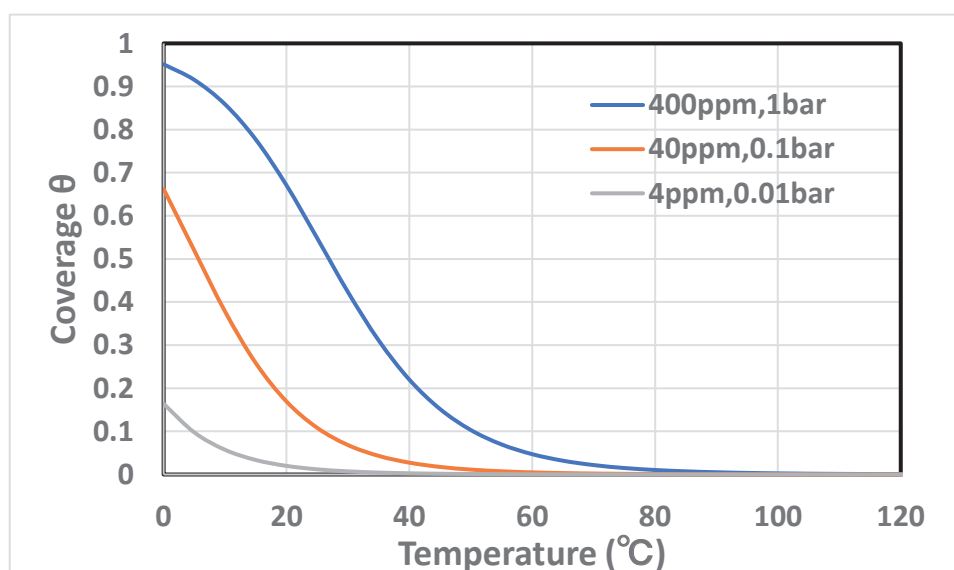


図 20 17T 表面上での $\text{dapr1} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Product1}$ の反応による被覆率 θ

図 21 は、Product1 の CO_2 が結合しているアミンの水素原子が、表面の酸素原子側に移動した構造 (Product2) で、 CO_2 の酸素原子は表面シラノール基の水素原子と強く相互作用している。0 K における吸着熱は $\Delta(E_0 + \text{ZPE}) = -85.5 \text{ kJ/mol}$ である。この構造は Product1 からの水素移動により生成すると考えられるが、生成経路は見いだせていない。

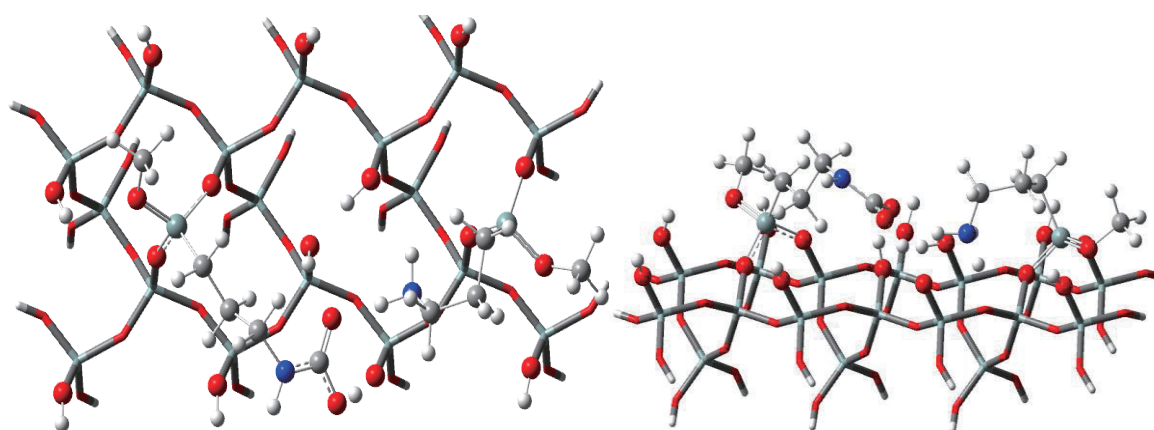


図 21 $\text{CO}_2 + \text{dapr1}$ の安定生成物 Product2 ($\Delta(E_0 + \text{ZPE}) = -85.5 \text{ kJ/mol}$)

Product2 の被覆率を図 22 に示す。Product2 では、40 °C 以下の温度で大気圧下 400 ppm の CO_2 の被覆率は 1 であり、アミン 1 分子当たりの捕集効率は 0.5 となる。ただし、 CO_2 を被覆率 0.1 以下に脱離させるためには 130 °C 以上の加熱が必要となる。また、室温付近で圧カスウィングにより CO_2 を 0.1 以下にすることは困難である。

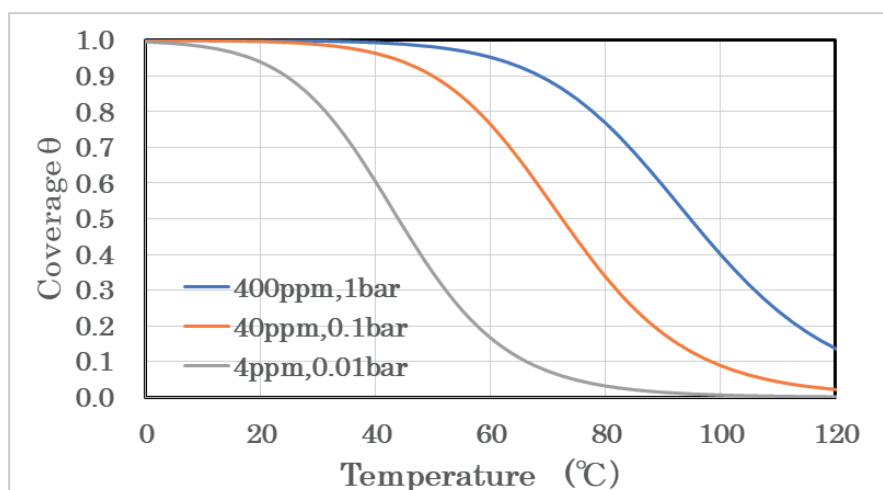


図 22 17T 表面上での $\text{dapr1} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Product2}$ の反応による被覆率 θ

メソポーラスシリカ表面上のアミン 2 分子が表面 OH 基と相互作用している場合、400 ppm の大気中の CO_2 でも吸着できることが結論される。吸着構造により、吸着熱は 70-90 kJ/mol 程度であるが、吸着熱が 70 kJ/mol 程度の場合にはアミン効率は 0.2 程度であり、温度スイングは 80 °C 程度で可能で、また、室温付近で圧力スイングによる脱離も可能である。一方、吸着熱が 85 kJ/mol 以上の場合にはアミン効率は 0.5 程度と大きくなるが、温度スイングは 130 °C 以上を要し、また室温付近の圧力スイングによる CO_2 脱離は不可能である。

4. 結論

DAC 用固体吸着剤の性能評価を行うために、メソポーラスシリカ上のアミン分子に吸着する CO_2 の吸着熱と吸着量を評価した。メソポーラスシリカは nT モデル (n 個のテトラヘドラル Si 原子から構成される表面、n=5, 8, 17) でモデル化した。アミンのリンカーとして APTMS を用いた。 CO_2 が吸着した構造および吸着エネルギーは ONIOM 法により計算した。(5T および 8T 表面については APFD/6-311 + G (2d, p) : B3LYP/6-31 (d), 17T 表面については APFD/6-311 + G (2d, p) : APFD/3-21G) により得られた最適構造の吸着分子の基準振動数と吸着熱から平衡定数および被覆率を評価した。その結果、以下の結論が得られた。

1. アミン密度が小さくてアミンが他のアミンと相互作用せず、アミンとメソポーラスシリカ表面の相互作用が小さい場合 (3 点で結合してアルキルアミンが「直立」している場合など) は、 CO_2 の平衡吸着量は極めて少ない (3.1 節)。
2. アミン密度が大きくて隣り合うアミンとの相互作用が強いが、表面との相互作用がない場合は気相アミン 2 分子と CO_2 の反応と同様にカルバメート遷移状態を経由してカルバミンが生成する反応が起こり得る。ただし、吸着量は少なく、DAC に用いることはできない (3.2 節)。
3. アミン密度が小さくて、他のアミンとの相互作用はないが表面の OH 基との相互作用が強い場合、表面 OH 基の H が吸着 CO_2 に移動し、アミノ基の H が表面酸素に移動する機構によりカルバミン酸が生成する。この機構の吸着熱は 50 kJ/mol 程度であるが、室温付近の平衡定数は小さく、高濃度 CO_2 (10%以上) の捕集には使用できるものの、DAC には適用できない (3.3.1 節)。
4. アミン面密度が $1/\text{nm}^2$ 以上で、隣接するアミノ基間の相互作用があり、かつ表面との相互作用が強い場合、吸着熱 70 kJ/mol 程度の吸着構造が存在する。この構造の 400 ppm CO_2 に対する室温でのアミン効率は 0.2 程度である。さらに吸着熱の大きな (85 kJ/mol) 構造もあり、吸着効

率は 0.5 まで上昇して DAC に用いることができる。ただし CO₂ 脱離のエネルギーはその分大きくなる (3.3.2 節)。

気相の CO₂ が固体表面に 2.2 節の (a) - (c) の仮定の下で吸着する場合 (単純な Langmuir 機構)、吸着分子の並進、回転の自由度がなくなるので、エントロピーは大幅に減少する。したがって、自由エネルギーは $T\Delta S$ の分だけ増加する。吸着前後の振動分配関数の値は大きくは変わらないが、一方で気相の CO₂ の並進の分配関数は非常に大きな値であり、2.2 の (12) 式から分かるように平衡定数の前指数因子は極めて小さい値となる。このために、400 ppm という低濃度の CO₂ を捕集するためには、吸着熱は大きな値 (室温で 70 kJ/mol 以上) でなければならない。このことは、単純な Langmuir 過程である限り成り立ち、下地の種類によらない一般的な事実である。3 章で示したように、CO₂ 吸着効率を上げるためにはさらに吸着熱が大きく (85 kJ/mol 以上) なければならない。このことは CO₂ の脱離・回収過程では大きな (吸着熱分の) エネルギーを必要とすることを意味する。すなわち、DAC に用いる CO₂ 吸着剤の研究開発においては、高効率・高速捕集のためには吸着熱が大きくなければならないが、その結果としてエネルギー効率は大幅に低下する、という捕集効率・捕集速度とエネルギー効率の間の大きなトレードオフが存在する。

5. 政策立案のための提案

ゼロ CO₂ 排出社会実現のためには、高効率・高速・低コスト DAC システムが必須であり、現在、高効率・高速な CO₂ の固体吸着剤の研究開発が世界的に進められている。しかしながら、この提案書で明らかにしたように、単純な Langmuir 機構に基づく固体吸着剤の効率・速度と CO₂ 回収のために必要なエネルギーとの間には原理的なトレードオフが存在し、この方向での DAC 用の吸着剤の実現可能性は低い。新しい原理に基づく低コスト・高効率な固体吸着剤が必要で、特に CO₂ 脱離のために外部からのエネルギー供給が不要な DAC システムの研究開発を推進すべきである。例えば我が国での研究例は少ないが、CO₂ の脱離に必要なエネルギーと H₂O の吸着熱 (水和熱) をバランスさせる Moisture Swing Adsorption は、ブレイクスルーとなり得る技術である。

参考文献

- [1] E.S. Sang-Perez, C.R. Murdock, S.A. Didas and C.W. Jones, “Direct Capture of CO₂ from ambient air”, Chem. Rev., 116, 11840-11876 (2016).
- [2] D. Krekel, R. C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, “The Separation of CO₂ from Ambient Air-A Techno-economic Assessment”, Appl. Energy 218, 361-381 (2018).
- [3] H. Azarabadi and K. S. Lackner, “A Sorbent-focused Techno-economic Analysis of Direct Air Capture”, Appl. Energy 250, 959-975 (2019).
- [4] X. Shi, H. Xiao, H. Azarabadi, J. Song, X. Wu, X. Chen, and K. S. Lackner, “Sorbents for the Direct Capture of CO₂ from Ambient Air”, Angew. Chem. Int. Ed., 59, 6984-7006 (2020).
- [5] D. W. Keith, G. Holmes, D. S. Angelo, and K. Heidel, “A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere”, Joule 2, 1573-1594 (2018).
- [6] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法のコストと評価”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2020 年 2 月.
- [7] C. Gebald, J.A. Wurzbacher, P. Tingaut, T. Zimmermann, and A. Steinfeld, “Amine-Based Nanofibrillated Cellulose as Adsorbent for CO₂ Capture from Air”, Environ. Sci. Technol., 45, 9101-9108, (2011).
- [8] C. Gebald, J. A. Wurzbacher, P. Tingaut, and A. Steinfeld, “Stability of Amine-Functionalized Cellulose during Temperature-Vacuum-Swing Cycling for CO₂ capture from Air”, Environ. Sci. Technol., 47, 10063-10070 (2013).

- [9] J. Wurzbacher, “Capturing CO₂ from Air”, Herbstworkshop V4-HW2017 (2017).
- [10] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法のコストと評価 (Vol.2) —吸着分離プロセス—”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2021 年 3 月.
- [11] N.H. de Leeuw, F.M. Huggins, and S.C. Parker, “Modeling the Surface and Stability of α -Quartz”, J. Phys. Chem., B 103, 1270-1277, (1999).
- [12] N. Lopez, F. Illas, and G. Pacchioni, “Adsorption of Cu, Pd and Cs Atoms on Regular and Defect Sites of the SiO₂ Surface”, J. Am. Chem. Soc., 121, 813-821, (1999).
- [13] K. Momma, F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).
- [14] R. Afonso, M. Sardo, and L. Mafra, “Unravelling the structure of chemisorbed CO₂ species in mesoporous aminosilicas: A critical survey”, Environ. Sci. Technol., 53, 2758-2767 (2019).
- [15] L. Mafra, T. Cerdak, S. Schneider, P.V. Wiper, J. Pires, J.R.B. Gomes and M.L. Pinto, “Structure of chemisorbed CO₂ species in amine-functionalized mesoporous silicas studied by solid-state NMR and computer modeling”, J. Am. Chem. Soc., (2017) 139, 389-408.
- [16] Z. Bacsik, N. Ahlsten, A. Ziadi, G. Zhao, A.E. Garcia-Bennett, B. Martin-Matute and N. Hedin, “Mechanisms and kinetics for sorption of CO₂ on bicontinuous mesoporous silica modified with n-propylamine”, Langmuir, (2011) 27, 1118-11128.
- [17] S.A. Didas, R. Zhu, N.A. Brunelli, D.S. Sholl and C.W. Jones, “Thermal, oxidative and CO₂ induced degradation of primary amines used for CO₂ capture: Effect of alkyl linker on stability”, J. Phys. Chem., C (2014), 118, 12301-12311.
- [18] 岡田健太, 君塚肇, 尾方成信, “3- アミノプロピルトリメトキシシランのシリカ基材への吸着と接合に関する第一原理解析”, J. Soc. Material Sci., (2018), 67 229-234.
- [19] 蟹江善美, 清水康太郎, 岡島茉奈, 嶋崎花, 内田司, 藤原真, 中村彩乃, 野島瑞希, 南達也, 小倉正, 樋口昌史, 蟹江治, “シリカゲル表面のアミノプロピルシリル化反応における品質管理”, 東海大学紀要工学部, 60, (2020), 1-7.
- [20] R.J. Kee, M.E. Coltrin, and P. Glarborg, “Chemically Reacting Flow”, Chap. 11, Wiley-InterScience, 2003.
- [21] M.J. Frisch et al., Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [22] E. Orestes, C.M. Ronconi, J.M.M. Carneiro, “Insights into the interactions of CO₂ with amines”, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 17213-17219, (2014).
- [23] S. Dapprich, I. Komaromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, “A New ONIOM Implementation in Gaussian 98. 1. The Calculation of Energies, Gradients and Vibrational Frequencies and Electric Field Derivatives”, J. Mol. Struct. (Theochem), 462, 1-21, (1999).
- [24] A.S. Zyubin, Yu.D. Glinka, A.M. Mebel, S.H. Lin, L.P. Hwang, and T.T. Chen, “Red and near-infrared photoluminescence from silica-based nanoscale materials: Experimental investigation and quantum-chemical modeling”, J. Chem. Phys., 116, 281-294, (2002).
- [25] D.D. Miller, J. Yu, and S.S.C. Chuang, “Unraveling the structure and binding energy of adsorbed CO₂/H₂O on amine sorbents”, J. Phys. Chem., C 124, 24677-24689 (2020).
- [26] M. Cho, J. Park, C.T. Yavuz and Y. Jung, “A catalytic role of surface silanol groups in CO₂ capture on the amine-anchored silica support”, Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 12149-12156, (2018).
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, Mater. Sci., 6, 15-50, (1996).
- [28] A. Danon, P.C. Stair, and E. Weitz, “FTIR study of CO₂ adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species”, J. Phys. Chem., C, 115, 11540-11549, (2011).

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法の コストと評価 (Vol.3) ー吸着剤の性能評価ー

令和 4 年 3 月

Cost Evaluation of Direct Air Capture (DAC) Process (Vol. 3):
Evaluation of adsorption heat and capacity of DAC sorbent

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2022.3

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 副センター長 越 光男 (KOSHI Mitsuo)
上席研究員 岩崎 博 (IWASAKI Hiroshi)
上席研究員 三森 輝夫 (MITSUMORI Teruo)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ 8 階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2022 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。