

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710083

研究課題名(和文) エタノールクラスター構造解析に基づく水/エタノール高速分離技術の開発

研究課題名(英文) Water/ethanol rapid separation based on the analysis of ethanol clusters

研究代表者 大幸 裕介 (Daiko Yusuke)

兵庫県立大学工学研究科・助教

研究者番号：70514404

研究成果の概要(和文)：交互積層法によってフッ素系高分子(Nafion[®])超薄膜を積層したシリカ粒子を作製した。得られた Nafion 修飾シリカ粒子は水滴の静的接触角が 150 度以上の超撥水性を示し、また疎水性相互作用によって粒子 1 g 当たり 0.042 mL のエタノールを吸着することがわかった。親水/撥水性の違いを利用した水/エタノール分離について検討したところ、室温でアルコール濃縮(20 vol.% → 24 vol.%)を確認できた。

研究成果の概要(英文)：A perfluorosulfonate ionomers (Nafion) with a few nanometer was deposited on silica particles via layer-by-layer assembly technique. The particle became superhydrophobic after the coating, and ethanol molecules were absorbed on the particles (0.042 mL/g particle). The concentration of ethanol from 20 to 24 vol.% can be successfully observed at room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術環境材料

キーワード：省エネルギー技術、バイオエタノール、分離

1. 研究開始当初の背景

植物資源(バイオマス)を原料とする燃料用バイオエタノールは、石油代替エネルギーとして注目され、年間世界生産量が 2001 年以前の 2,000 万 kL 程度から 2006 年には 5,000 万 kL 程度に達し、今後もさらに世界各国で食用以外の木質セルロースや廃材などを原料に、エタノール生産量を増加させる計画が

進められている。酵母による発酵法では、濃度 4～10 重量%のエタノールが得られるものの、車載用燃料などとして利用する場合、エタノールを 99.5 重量%程度まで濃縮する必要がある。現在のところ、エタノールの濃縮には多量の熱エネルギーを必要とする蒸留法が用いられている。蒸留法によって、エタノールと水分子を分離する際、バイオエタノールを利用することによる利得の 50%以上

に相当するエネルギーが蒸留行程に費やされており、バイオエタノールによる石油代替およびCO₂排出抑制を実現するためには、蒸留法に代わる水/エタノール分離技術の開発が不可欠である。

蒸留法に代わる分離法として、①疎水性ゼオライト膜を用いる方法、および②超音波を照射する方法が提案されている。エタノールはアルキル鎖のために疎水性を有し、疎水性ゼオライト膜はエタノール分子のみを選択透過する。しかしながら①では、エタノールは0.3~0.8 nm程度の微細孔内を透過するため、分離速度が遅く、さらに割れなどの無い極めて均一なゼオライト膜を大面積に製膜する必要があり、大量の水/エタノール混合溶液の分離に対して問題がある。②について、超音波を水/エタノール混合溶液に照射すると、混合溶液表面でエタノール分子が優先的に気化するため、エタノール分離への応用が試みられている。しかし、装置が複雑である上、気化ガス回収効率が悪く、分離速度の遅いことが指摘されている。またエタノール分子は、アルキル鎖のために疎水的な性質を有するが、水中で数~十数分子程度が会合しており、さらに水素結合によって水分子がその周りを取り囲むようにクラスターを形成することで、両者の分離を困難にしている。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、表面の親水性および疎水性を制御した材料を作製し、室温で水/エタノール混合溶液を水とエタノールに高速分離するための分離メカニズムの解明および分離技術の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 撥水・親水シリカ粒子の合成

交互積層法により単分散シリカ粒子(11 μm)を表面改質して、撥水性および親水性シリカ粒子を作製する。ポリカチオンとしてポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA)もしくはポリアリルアミン塩酸塩(PAH)を用いて、交互積層法により単分散シリカ粒子(2μm および 11 μm: 宇部日東化成)表面に、全フッ化スルホン酸高分子(Nafion)を積層した。積層に用いた Nafion とポリカチオン溶液は、それぞれ MeOH: H₂O=9:1 (v/v)および 0.5 M NaCl 溶液を用いて 10

mg/mL の濃度に調製した。

(2) 水/エタノール分離実験

作製した撥水・親水性シリカ粒子をカラムに充填して、熱を利用せずに室温で水/エタノール分離を実施した。

(3) 水素結合強度とエタノール吸着量

アルコール溶液に塩を加えることで水素結合強度が変化し、OH 基の ¹H 化学シフトが低磁場もしくは高磁場にシフトすることが報告されている。様々な塩を溶液に加えたときの ¹H NMR ケミカルシフト値より水/エタノール間の水素結合強度を見積り、分子間の水素結合強度と撥水性シリカ粒子表面に吸着するエタノールの量について定量的に調べた。また第一原理計算を利用して、水/エタノール間の水素結合強度を調べた。

(4) 表面修飾した固体と水/エタノール混合溶液の界面における溶液の構造解析

全反射減衰分光(ATR)法を用いて、固体と水/エタノール混合溶液界面の溶液構造を観察し、水素結合強度およびエタノール濃度について調べた。

4. 研究成果

(1) 撥水・親水シリカ粒子の合成

交互積層法により、ポリスチレンスルホン酸(PSS)および全フッ化スルホン酸高分子(Nafion)を積層することで、親水性および撥水性シリカ粒子の作製を試みた。交互積層法とは、正(+)に帯電した物質と負(-)に帯電した物質を静電相互作用による自己組織化を利用して交互に積層する方法であり、室温においてナノオーダーの超薄膜が容易に得られることから、近年では各方面で盛んに研究が行われている。

図1にポリカチオン(バインダ)としてポリアリルアミンヒドロクロリド(PAH)およびポリジアリルジメチルアンモニウム(PDD)を用いたときの、積層膜重量の変化を示す。膜重量は水晶振動子微量天秤を用いて測定した。

PDDA/Nafion 多層膜では、積層数の増加に伴い重量は直線的に増加したのに対し、PAH/Nafion 多層膜では、Nafion 層の重量が大きく増加した。得られた各層の重量および密度(1.63 g/cm³)より算出した一層当たりの Nafion 層の平均膜厚は、PDDA を用いた場合には 1.5 nm、また PAH を用いた場合には

10 nm となり、ポリカチオンの種類によって Nafion 層の厚みが大きく変化することがわかった。

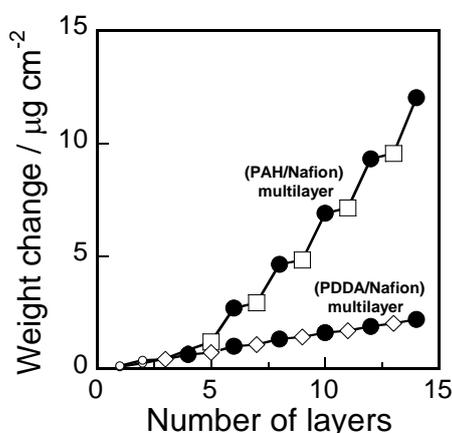


図 1 PAH(□)、PDDA(◇)および Nafion を積層したときの重量変化

Nafion で修飾した粒子上に所定量の水滴を滴下したところ、静的接触角は 150°以上となり、交互積層法によってシリカ粒子表面に Nafion 超薄膜を積層することで、高い撥水性を示すシリカ粒子が得られた。またバインダに PAH を用いた場合に比べて、PDDA を用いた方がより高い撥水性が得られた。Nafion 層の膜厚は末端スルホン酸基濃度やゼータ電位と相関があり[1]、このことが撥水性に係するものと考えられる。

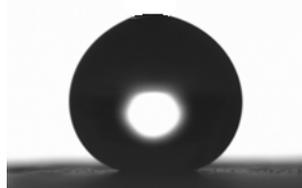


図 2 交互積層法により Nafion を積層した粒子上に滴下した水滴

(2) 水/エタノール分離実験

図 3 に示すように Nafion を積層して超撥水化したシリカ粒子を外側に、また PSS を積層して超親水化した粒子を中心に充填して分離カラムを作製した。ペリスタポンプを用いて所定濃度のエタノール溶液をカラムに注入したところ、エタノール濃縮は確認され

なかった。撥水性粒子表面にエタノールが吸着すると表面が親水性に転移して、水/エタノール分離能が低下する様子が明らかとなった。

撥水性粒子表面に吸着したエタノール分子を即座に回収する必要がある。そこで円筒濾紙内(Advantec, G84)に超撥水・超親水性シリカ粒子を充填して、分離カラムを一定速度で回転させる装置を設計して分離実験を行った。粒子サイズ、カラム長さ、カラム直径およびカラム回転速度によって分離係数が変化する傾向が見られ、室温でアルコール濃縮(20 vol.% → 24 vol.%)を確認できた。これらを定量評価して至適な条件を求め、熱エネルギーを必要としない水/エタノール高速分離技術の確立を目指す。

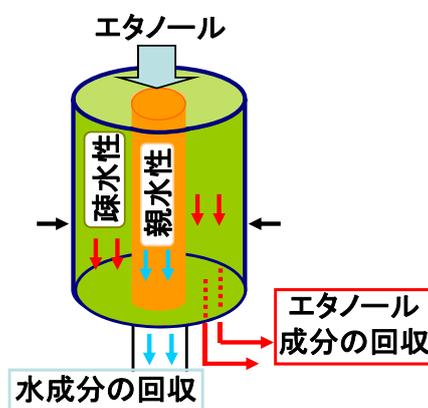


図 3 水/エタノール分離カラム(中心に親水性シリカ粒子、外側に疎水性シリカ粒子を充填する)

(3) 水素結合強度とエタノール吸着量

20 vol.%のエタノール溶液中に Nafion を積層して得た超撥水性シリカ粒子を分散させて、所定時間攪拌後に上澄み液のエタノール濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。

図 4 に示す結果より、撥水性シリカ粒子 1 g 当たりのエタノール吸着量は 0.042 mL であり、超撥水性シリカ粒子表面とエタノール分子との疎水性相互作用により、撥水性シリカ粒子がエタノールを吸着することがわかった。

アルコール溶液に塩を加えると、アルコール/水分子間の水素結合強度(F)が変化し、また F 値は溶液中のイオン強度や温度に依存す

る。種々の塩を添加したときの F 値の変化量を ^1H NMR 分光法より調べた。図 5 に OH 基の化学シフトと超撥水性シリカ粒子表面に吸着するエタノール量との関係を示す。極性の大きな KI や NaI をエタノール溶液に加える(濃度 3 mol/L)と、無添加時に比べて OH 基ピークは高磁場側にシフトし、また撥水性シリカ粒子表面に吸着するエタノール量は増加した。一方 MgCl_2 を加えた場合には、OH 基のピークは低磁場シフトして、粒子表面に吸着するエタノール量は減少した。高磁場シフトは、水-エタノール間の水素結合性が弱まることに対応する。このことから KI や NaI を添加することによって撥水性シリカ粒子表面に吸着するエタノール量が増加したと考えられる。

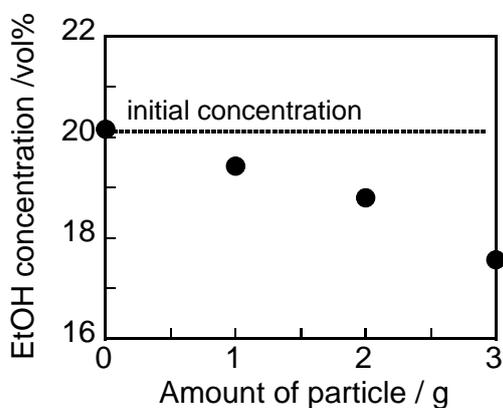


図 4 20 vol.%のエタノール溶液に所定量の超撥水性シリカ粒子を分散させたときの添加粒子重量とエタノール濃度の関係

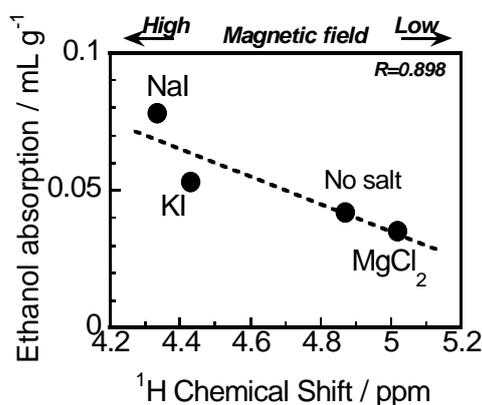


図 5 エタノール溶液(10 vol.%)に塩を加えたときの OH 基ピークのケミカルシフト値とエタノール吸着量との関係

水/エタノール間の水素結合強度を弱めることで、分離効率はさらに向上することが期待される。ただし NaI のような塩を加えると、再度それらの塩をイオン交換樹脂などで取り除く必要がある。現在は NaI に代わる極性の高い固体表面に注目して、上述の評価を行い、エタノール吸着量の変化を調べることを進めている。

(4) 表面修飾した固体と水/エタノール混合溶液の界面における溶液の構造解析

ATR-IR 法では、使用する光学結晶によって赤外線進入深さ(dP)が変化し、例えば赤外線の入射角が 40° のとき、ゲルマニウム(Ge)とセレン化亜鉛(ZnSe)で dP はそれぞれ $0.7 \mu\text{m}$ および $2.0 \mu\text{m}$ 程度になる。図 6 に示すように、ATR 結晶表面を LBL 法を用いて修飾し、混合溶液の赤外吸収スペクトルを測定することで、撥水性固体表面の水/エタノール溶液の構造について調べることを試みた。しかしながら撥水性コーティングの有無による有意な変化は現在までのところ観測されていない。恐らく ZnSe 結晶表面への積層がガラス基板の場合と比較して不十分であると考えられる。本研究の目的である水/エタノール高速分離を実現する上で、LBL 法で作製した疎水性表面近傍における水/エタノール混合溶液の構造解明が不可欠であり、引き続き界面状態に関する検討を進める。

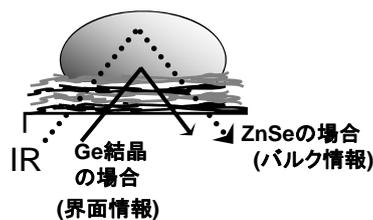


図 6 ATR-IR 法による水/エタノール混合溶液の構造解析

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

① Y. Daiko · T. Yazawa, Water/ethanol rapid

separation for utilizing bio-alcohol, Symposium on SUT, 2011 年 2 月 4 日, Suranaree University of Technology (Thai) Invite

②船岡達也、大幸裕介、嶺重温、小舟正文、矢澤哲夫、交互積層法によるシリカ粒子の撥水化とアルコール吸着特性、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学

③大幸裕介・神哲郎・矢澤哲夫、シリカ粒子表面の疎水/親水ナノコーティングおよびエタノール吸着特性、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 17 日、静岡大学

④Y. Daiko・T. Jin・T. Yazawa、Water/alcohol separation utilizing ultra-hydrophobic Multi-layered silica particles Prepared by Self-Assembly Technique、3rd International Congress on Ceramics、2010 年 11 月 16 日、大阪国際会議場

⑤大幸裕介・神哲郎・矢澤哲夫、超撥水性シリカ粒子を利用した水/アルコール高速分離技術の開発、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 24 日、東京農工大学

⑥大幸裕介・神哲郎・矢澤哲夫、液相ナノコーティング技術によるシリカ粒子の撥水化とアルコール分離への応用、日本セラミックス協会 2009 年秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16 日、愛媛大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc5/2011v/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大幸 裕介 (Daiko Yusuke)
兵庫県立大学・工学研究科・助教
研究者番号：70514404

(2) 研究分担者

無し ()

(3) 連携研究者

無し ()