

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03002

研究課題名(和文) アゾベンゼン修飾膜の光照射水透過・海水淡水化に関する研究

研究課題名(英文) Water permeation and seawater desalination by azobenzene modified membranes with light irradiation

研究代表者

藤原 正浩 (Fujiwara, Masahiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：90357921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,950,000円

研究成果の概要(和文)：色素を修飾した疎水性膜上に人工海水を展開し上方より疑似太陽光を照射すると、膜下部に水が透過した。この透過水は電気伝導度測定より脱塩・淡水化されたことがわかった。疎水性膜に修飾する色素としては、近赤外線を含めた地表の太陽光のほとんどを吸収できるソルベントブラック5が有効であり、この色素を修飾した膜が最も多くの脱塩された淡水を製造することができた。また、疎水性膜の上にソルベントブラック5を修飾した親水性膜を重ねる二重膜法では、さらに多くの海水を淡水化することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の世界的な水不足問題に対し、海水淡水化技術は有効な対策であり、一部技術は実用化されている。しかしながら、これら従来技術の多くは化石燃料をエネルギー源として用いているため、地球温暖化を促し、更なる水不足問題を生む可能性がある。今回の研究成果は、太陽光を直接利用した簡便な海水淡水化が可能であることを示し、地球温暖化をもたらさない持続可能な技術によって地球規模での水不足問題が解決できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Artificial seawater put on dye modified hydrophobic membrane permeated through the membrane under the irradiation of artificial sunlight. The permeated water was desalinated to become freshwater confirmed by electric conductivity measurement. Solvent black 5 that absorbed nearly all sunlight including near-infrared light was the best dye used for the modification of the membrane to produce a large volume of freshwater. A two-ply system formed from solvent black 5 modified hydrophilic membrane on hydrophobic membrane manufactured much more desalinated freshwater.

研究分野：材料化学、環境化学

キーワード：海水淡水化 太陽光 色素 アゾベンゼン 疎水性膜 膜透過

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者が見出していた技術的知見、アゾベンゼン修飾陽極酸化アルミナ膜への紫外線と可視光の同時照射が膜上の水を透過させ浄化および脱塩・淡水化する技術は、太陽光を用いた海水淡水化へと応用できる可能性がある。しかしながら、本技術を太陽光利用海水淡水化へ適応するには、水の膜透過効率や膜素材の改良が必要であった。特に、これまでのアゾベンゼン修飾陽極酸化アルミナ修飾膜では、光照射でアゾベンゼンがトランス体・シス体間で連続的に光異性化を起こし、この分子運動により水が気化して膜を透過するため、アゾベンゼンをトランス体からシス体へ異性化させる紫外線照射が必要であった。この紫外線は太陽光にはほとんど含まれないため、太陽光を利用する際には限界があった。また、陽極酸化アルミナは実用化には機械的安定性が低い等の問題もある。このように、本技術を用いて海水淡水化を行うには、膜素材や修飾色素の改良、その他の技術的評価が必要であった。

2. 研究の目的

本研究課題では、「1. 研究開始当初の背景」で述べた課題を克服することを目指した。まず、太陽光のみで水の膜透過による海水淡水化を行える色素修飾膜を創出することを試みる。研究開始当初使用していたアゾベンゼン化合物の光異性化には太陽光に含まれない紫外線を必要としたが、太陽光のみで光異性化するアゾベンゼン化合物の探索、およびアゾベンゼン以外の色素化合物への展開等も含め、太陽光を効率よく吸収・利用できる色素化合物の選定を行うことを目的とした。また、機械的強度の低い陽極酸化アルミナ膜の代替となる膜材料の使用も行い、実用化への基礎の確立も目指す。さらに、膜中細孔内でのアゾベンゼン光異性化による水の気化機構、およびこの膜透過による海水淡水化のエネルギー評価を行い、本技術の実用化への総合的可能性も検討する。

3. 研究の方法

本研究では、まず陽極酸化アルミナ膜の代替膜を探索する。陽極酸化アルミナ膜はアゾベンゼンを修飾しない状態では親水性であるが、修飾すると疎水性になり膜上の水は接触角の大きな水滴になる。一般に疎水性の膜材料では、液体の水は撥水し膜を透過しないが、気体の水蒸気は透過することができる。このことは、陽極酸化アルミナ膜の代替膜として、疎水性膜を利用することができることを示唆している。そのため、入手可能な種々の疎水性膜を用い、この膜に光を吸収できる色素を修飾することで陽極酸化アルミナ膜の代替膜を選定し、当該膜の光照射下での膜透過性能および海水淡水化能を評価する。その際、太陽光としてはソーラシミュレータによる疑似太陽光を、海水淡水化実験では人工海水を用い、実用に近い条件で海水淡水化性能を評価する。膜中細孔内でのアゾベンゼン光異性化による水の気化機構は、NMR装置内に光ファイバーを導入した in-situ NMR 測定法やアゾベンゼンと水等溶媒のダイナミクスを高分解能 NMR 法によって明らかにすることを試みる。一方、膜透過法による海水淡水化のエネルギー評価はシステム内での熱や物質収支を考慮した数値モデルを作成することで試みることにした。

4. 研究成果

陽極酸化アルミナ膜の代替となる膜として、代表的な疎水性膜である PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 膜を選び、この膜に種々の色素類を修飾した。陽極酸化アルミナ膜での色素修飾では、シランカップリング剤をバインダーとした共有結合形成を伴う方法が有効であったが、PTFE 膜に共有結合で色素類を導入することは困難であり、膜へ色素化合物を塗布することで修飾した。修飾する色素化合物は膜上に吸着しているだけであるため、水溶性色素は容易に水中に溶出するため使用できず、色素としては難水溶性のものを用いた。図 1 左には、これまでの研究で陽極酸化アルミナ膜に修飾したアゾベンゼン化合物、太陽光のみで光異性化できるアゾベンゼン化合物の一つであるディスパースレッド 1 (DR1)、アゾベンゼン化合物ではない青色色素ディスパースブルー 14 (DB14)、および DR1 と DB14 とを同時に塗布した PTFE 膜の拡散反射スペクトル、および地表での太陽光スペクトルを示す。図 1 右にはこれら色素化合物の分子構造を示す。地表に届く太陽光の波長は 300 nm 以上であり、500 ~ 600 nm 付近で最高のエネルギーを持つ。それ以上の波長では徐々にエネルギーが低くなるが波長約 1300 nm までは比較的高いエネルギーである。一方、陽極酸化アルミナ膜に修飾したアゾベンゼン化合物は、太陽光に含まれない 350 nm 近傍の紫外線は強く吸収するが、波長 500 nm 以上の光をほとんど吸収できず、太陽光を利用した海水淡水化への応用は期待できない。一方、DR1 は太陽光エネルギーが最も強い 500 nm 付近に強い吸収を持つが 600 nm 以上の光を利用できない。DB14 は可視光 (波長約 380 ~ 780 nm) を全て吸収できるが太陽光エネルギーの高い波長 500 nm の光の吸収は強くない。そこで、DR1 と DB14 を同時に修飾した PTFE 膜を作製することとした。この二重修飾 PTFE 膜の拡散反射スペクトルは、可視光の全波長域を吸収でき、また太陽光エネルギーの最も強い 500 ~ 600 nm の光を最も吸収できた。

図 1 左にスペクトルを示した種々の色素修飾 PTFE 膜を用いた疑似太陽光照射下での水の膜透過の結果を、表 1 に示す。色素非修飾の膜では水は透過しないが、色素修飾膜では水は膜を透過した。DB14 は光異性化しない色素であるが、吸収した太陽光エネルギーを緩和する際に熱を放出する。この熱により水が気化して膜を透過したものと考えられる。この結果は、水を光照

射で膜透過させるにはアゾベンゼン化合物のような光異性化は必須ではなく、吸収した光を熱に変換できる物質であれば可能であるということを示した。しかしながら、DB14 修飾膜は DR1 修飾膜と水の透過量はほぼ同じであった。一方、DR1 と DB14 の両色素を同時に修飾した PTFE 膜は最も多く水を透過した。この同時修飾膜は太陽光中の可視光を全波長域で吸収でき、より多くの水を気化できたためであると考えられる。

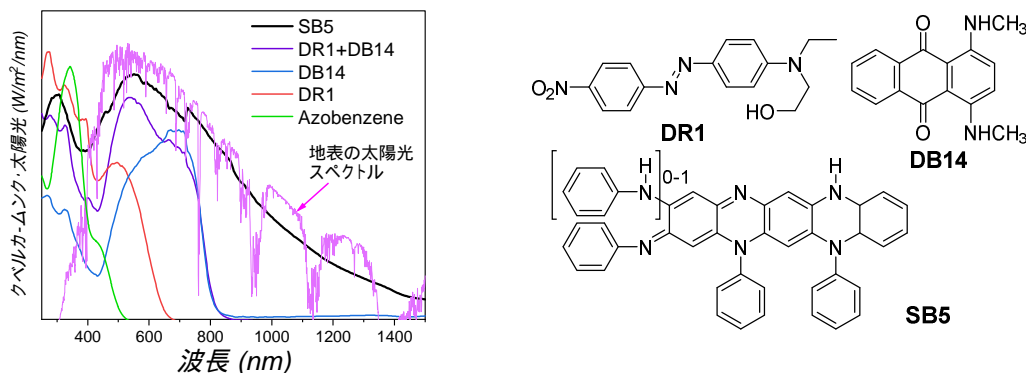


図1 (左) 色素修飾 PTFE 膜の拡散反射スペクトルと地表での太陽光スペクトル、(右) ディスパーズレッド 1 (DR1)、ディスパースブルー 1 4 (DB14) およびソルベントブラック 5 (SB5) の分子構造

表 1 色素修飾 PTFE 膜の疑似太陽光照射水透過

修飾色素	水量 ($\times 10^{-3}$ mL)		合計
	蒸発水	膜透過水	
色素非修飾	0	0	0
DR1	5	25	30
DB14	10	23	33
DR1+DB14	3	45	48
SB5	26	51	77

蒸留水 0.5 mL . 疑似太陽光 1000 W/m²、30 分 .

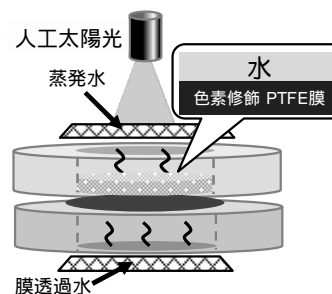


図2 フランジを用いた実験装置

図 1 左に示すように、地表に届く太陽光には、可視光と共に多量の近赤外線が含まれており、これら赤外線の全太陽光中でのエネルギー割合は約 46% になる。図 1 左のスペクトルより、DR1 と DB14 の同時修飾膜は可視光を全て吸収できるが、近赤外線は吸収できず利用できていないことがわかる。そこで、この近赤外線も含めた全太陽光の光を吸収・利用できる色素を探索することにした。その結果、地表の太陽光スペクトルと吸収スペクトルが良く一致する色素、ソルベントブラック 5 (SB5) を見いだした (図 1 右)。SB5 修飾 PTFE 膜の拡散反射スペクトルを図 1 左に示すが、最大吸収波長は 500 ~ 600 nm で太陽光の最も強いエネルギーを効果的に吸収でき、波長 800 nm 以上の近赤外線も有効に吸収できることがわかった。この SB5 は他の色素と比べ、水への溶解性は低く膜からの剥離もほぼ起きない。この SB5 修飾 PTFE 膜を用いた水の膜透過量は、表 1 に示すように、DR1 と DB14 の同時修飾膜よりも多かった。

本技術を実用化するには、色素修飾膜上に多量の海水を展開する必要がある。そこで、PTFE 膜をフランジ間に強く挟み固定することとした。固定された膜上では 10 mL 以上の水もこぼれることなく安定に展開することができ、多量の水の同時処理が可能である。この装置の模式図を図 2 に示す。実験においては、フランジ内の円筒状の空間の膜上下にガラス板を置き、水の上部に蒸発する水 (蒸発水) と膜下部に透過する膜透過水を回収することとした。一方、PTFE 膜等の疎水性膜は撥水性であり、この膜上では水は量が少なくなると液滴になり、膜透過効率が低下する。そこで、PTFE 膜上に親水性の膜を重ねた二重膜法を開発した。PTFE 膜上であっても親水性の膜中に水が染み込むため、水は少量でも水滴にならない。SB5 を修飾した親水性のセルロース膜を色素非修飾の PTFE 膜上に重ねた二重膜法では、水はセルロース膜上に薄く広がり、その結果水の膜透過性能も向上した。この二重膜法を用い、人工海水の淡水化を行った。例えば、0.5 mL の人工海水を非修飾の PTFE 膜上の SB5 修飾セルロース膜に展開し、ソーラシミュレータによる疑似太陽光照射を 30 分間行くと、 187×10^{-3} mL の水が膜を透過した。この透過水の電気伝導度は約 12 μ S/cm であり塩濃度は 0.01% 未満となる。淡水の塩濃度は 0.05% 以下であるため、この透過水は十分に脱塩、淡水化されている。一般に大人が 1 日に必要とされる飲料水の量は約 1.5 L であり (引用文献) この飲料水を上記の方法で製造するには、1000 W/m² の太陽光が 6 時間照射すると仮定した場合、約 1 m² の膜面積で達成可能である。この一人あたりの飲料水を製造するために必要な面積は現実的であり、本海水淡水化法は実現可能な技術であることが確認できた。

膜中細孔内でのアゾベンゼン光異性化による水の気化機構は、磁場勾配 NMR 測定による水の拡散係数を計測することができることでわかり、重水素化物を用いた重水素核の四極子緩和時

間から再配向相関時間からアゾベンゼンの光異性化運動と溶媒分子のダイナミクスとの相関を調べることで解明できることもわかった。

<引用文献>

E. Jéquier et al., Eur. J. Clin. Nutr. 64, 115-123 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

M. Fujiwara, K. Tomita, M. Kikuchi, Seawater Desalination with Light Energy Incorporating Artificial Transpiration Stream using Gas Injection Tube, Bull. Chem. Soc. Jpn. (査読有), 92, 2019, 1024-1031. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180395>.

藤原正浩、太陽光エネルギーの多様な利用: 二酸化炭素再資源化と海水淡水化、環境技術(査読無)、47, 2018, 255-259. <https://www.jriet.net/paper/2018/0518/255.htm>.

M. Fujiwara, M. Kikuchi, Solar Desalination of Seawater using Double-Dye-Modified PTFE Membrane, Water Res. (査読有), 127, 2017, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.015>.

M. Fujiwara, Water Desalination using Visible Light by Disperse Red 1 Modified PTFE Membrane, Desalination (査読有), 404, 2017, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.001>.

〔学会発表〕(計19件)

藤原正浩、菊地正希、富田貴匠、色素修飾膜を用いた太陽光利用海水淡水化技術の実用化に向けた検討(オーラル) 日本化学会第99春季年会、2019年。

M. Fujiwara, M. Kikuchi, K. Tomita, Water Purification by Solar Energy (オーラル), 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2018年。

M. Fujiwara, M. Kikuchi, K. Tomita, Water Purification and Desalination Using Light Energy (ポスター), World Water Congress & Exhibition 2018, 2018年。

藤原正浩、菊地正希、色素修飾疎水性膜による太陽光利用海水淡水化(ポスター) 第26回ポリマー材料フォーラム、2017年。

M. Fujiwara, Seawater Desalination with Dyes Modified Membranes using Sunlight (オーラル), 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2017年。

藤原正浩、菊地正希、色素修飾疎水性膜を用いた光照射による海水淡水化(オーラル) 第66回高分子学会年次大会、2017年。

藤原正浩、色素修飾疎水性膜を用いた太陽光による海水淡水化(オーラル) 日本化学会第97春季年会、2017年。

藤原正浩、光を用いたアゾベンゼン修飾膜による水処理・海水淡水化(オーラル) 第54回高分子と水に関する討論会、2016年。

M. Fujiwara, Photo Induced Water Purification and Desalination by Azobenzene Modified Membranes (オーラル), 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016年。

M. Fujiwara, Water Purification and Desalination using Azobenzene Modified Membrane with Photo Irradiation (オーラル), 10th Conference of Aseanian Membrane Society, 2016年。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 光照射による水溶液の膜分離方法

発明者: 藤原正浩

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2016-144076

出願年: 2016年7月22日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

展示会出展

藤原正浩、太陽光を用いたエネルギーフリー簡便水浄化技術、アグリビジネスフェア in

北海道、2018年.

藤原正浩、色素修飾膜による光利用水浄化・海水淡水化、nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、2017年.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：松川 真吾

ローマ字氏名：(MATSUKAWA, shingo)

所属研究機関名：東京海洋大学

部局名：学術研究院

職名：教授

研究者番号(8桁)：30293063

研究分担者氏名：金久保 光央

ローマ字氏名：(KANAKUBO, mitsuo)

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：化学プロセス研究部門

職名：研究グループ長

研究者番号(8桁)：70286764

研究分担者氏名：増田 善雄

ローマ字氏名：(MASUDA, yoshio)

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：東北センター産学官連携推進室

職名：連携主幹

研究者番号(8桁)：10358004