

油水分離・水捕集技術に関連する機能性材料の最近の設計・開発動向

Recent Study of Functional Materials for Oil/water Separation and Water Harvesting

Key-words : Surface, Wettability, Bio-inspired Materials

西本 俊介

Shunsuke NISHIMOTO
(Okayama University)

1. はじめに

我が国では、水道により安心・安全な水が供給されており、蛇口をひねれば容易にきれいでおいしい飲み水を手に入れることができる。しかしながら、地球に存在する水資源のほとんどが海水で、淡水はごくわずかである¹⁾。また、その大部分は水河によって占められるため、利用できる淡水は限られている¹⁾。世界的な観点からすると、我が国のような状況は特別に恵まれている状況であるといえる。

現在でも、日々の生活に必要な最低限の飲料水の入手ですら、困難な状況に置かれている国や地域も多い。また、飲料水などの生活用水だけでなく、工業用水、農業用水も、世界の各地で不足している。さらに、世界人口の増加や地球温暖化により、今後ますます、水の管理・供給に関する課題が深刻化すると考えられている²⁾。

一方、多段フラッシュ蒸発法や逆浸透法による海水の淡水化技術が普及している。水資源の確保のために

は、極めて重要な技術であり、今後も普及が拡大すると考えられるが、コスト、エネルギーの観点でクリアすべき課題も多いと言われている³⁾。

地震、台風や豪雨などによる自然災害等に見舞われた場合、我が国においても、飲料水の入手が困難になる。このような状況下では、飲料水を入手するためのできるだけシンプルな手法が必要になると考えられる。また、人為的な原因による災害で水環境が汚染される事例も多く、例えば、油の流出事故は世界各地でしばしば引き起こされており、このような事故の予防策・対応策の確立に貢献する材料の開発が強く望まれている。

このような背景において、資源・環境関連材料部会では、2020～2040年にかけてのロードマップの3本柱として、「大気環境浄化材料」、「安心・安全な水を作る材料」、「特定元素の分離・回収システム」を設定し、他の分野の部会等とも連携を図りつつ、「資源・環境」をキーワードとした材料の開発を進めていくことを打ち出している(図1)⁴⁾。本稿では、これらの3

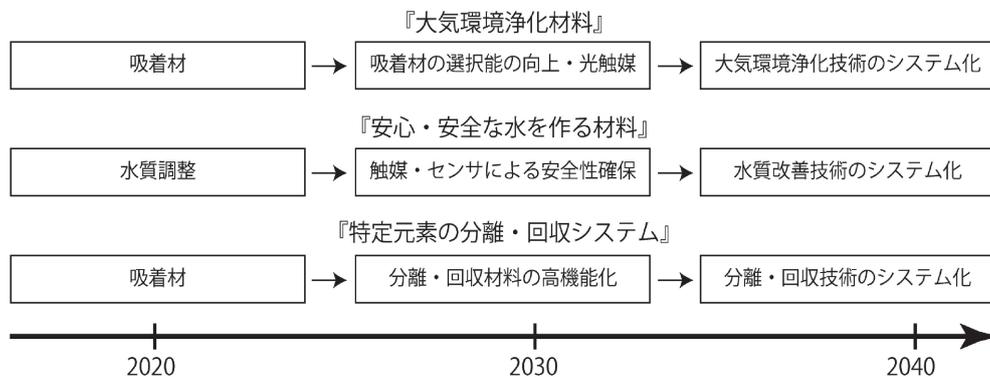


図1 資源・環境関連材料部会のロードマップにおける3つ重点研究項目⁴⁾。

本柱の内、「安心・安全な水を作る材料」に関連性の深い、生物模倣技術をベースとしたシンプルで低コストな油水分離材料や水捕集材料、太陽エネルギーをうまく活用できる新しいタイプの水捕集材料について、最近の研究動向を紹介するとともに、今後の展望を述べる。

2. 油水分離

1997年に蓮の葉が示す特異な濡れ性（超撥水性）とその濡れ性によるセルフクリーニング特性に関する論文が報告された⁵⁾。以降、蓮の葉の表面が有する化学的・物理的特性を参考にした防汚・セルフクリーニング材料、防水材料の研究が盛んに行われた。2000年代に入ると、固体表面の濡れ性に関する重要な論文が数多く報告された。

Jiangらの研究グループにより、蓮の葉が示すような超撥水性のコーティングを施したメッシュ（目開き長：約100 μm ）で油と水とを素早く分離できることが報告された⁶⁾。この成果のポイントは、水よりも表面エネルギーの低い油に対しては親和性を示す超撥水性・超親油性コーティングを採用したことである。すなわち、メッシュ表面に親和的な油はメッシュを通り抜けることができる一方、水はメッシュ表面に弾かれてメッシュ上にトラップされるため、油と水の混合液をメッシュに流し入れるだけで油と水とを分離することが可能となった。

カタツムリの殻や魚の鱗の表面が水中で超撥油性を示すことが報告された^{7),8)}。いずれの表面も階層的な凹凸を有しており、水中で油が接触した際に、固体表面と油との間に水が噛みこまれるために、このような濡れ性が発現するものとして理解されている。2010年代に入り、魚の鱗を模倣した表面で作製されたメッシュにより、上述の蓮の葉タイプのメッシュと同様に、油と水の混合液をメッシュに流し入れるだけで油と水を分離できることが報告された⁹⁾。特徴は、メッシュ表面に油がトラップされ、水はメッシュを通り抜けることである。水が通り抜けるタイプの分離フィルターが開発されたことにより、さまざまな廃水へも対応が可能になると期待されている。現在までに、さまざまな素材からなる分離フィルターが報告されている。例えば、紫外線照射によって超親水化された酸化チタン光触媒メッシュが油水分離フィルターとして機能することも報告されており、酸化チタン系超親水性表面では、階層的な凹凸のない比較的平滑な表面構造であっても、固体表面の吸着水により油に対して優れた撥油性を示すことが明らかにされている¹⁰⁾。

このような固体表面の濡れ性が制御された油水分離フィルターは、油の流出事故の際の緊急時の対策手段として有望であると考えられる。さらに、エマルジョンにも適応可能な分離フィルターも開発されており¹¹⁾、さまざまな場面への応用展開が期待されている。

3. 霧からの水の捕集

海や湖の近くでは頻繁に霧が発生する。また、海岸地域では、非常に広大な範囲が霧に覆われ、内陸部の乾燥地帯も霧で覆われることがあることが知られている¹⁾。シンプルな構造のメッシュを用いて、霧中を分散している非常に小さい水滴を捕捉して水資源を確保する手法は、1960年代から行われており、現在では、南・中央アメリカの太平洋岸の国々など、30を超える国で活用されている²⁾。

乾燥地帯に生息する動植物は、水を効率よく捕集する機能を自身の表面に携えていることが知られている。有名な例としては、2001年に報告されたナミブ砂漠に生息する甲虫の水捕集メカニズムが挙げられる¹²⁾。この甲虫の背中には、いくつもの親水的な突起があり、夜間、霧に背を向けて、その突起表面に水滴を捕捉・成長させる¹²⁾。その後、十分に成長した水滴が重力で突起間の撥水性の谷部へ転がり、自身の口元に運ばれる¹²⁾。2007年には、この特異な表面機能を模倣した超撥水・超親水パターン表面が作製され、優れた水捕集特性を示すことが実証されている¹³⁾。

霧からの水の捕集には、大気中に分散している微小水滴の捕捉・成長に加え、水蒸気の凝縮による結露による水の捕集も重要になる。一般的に、水蒸気が固体表面で冷却されて生じる液相核の生成（不均一核生成）では、撥水性表面よりも親水性表面上のほうが有利になるが、親水性表面ではその表面が次第に水の膜によって覆われてしまうため、引き続いて起こる核生成の際の熱の移動が損なわれてしまう。一方、蓮の葉のような超撥水性表面では、核生成では不利になるものの、生成した水滴同士の合一などにより、成長した水滴は重力で速やかにその場から離れ、比較的スムーズな水滴の生成・捕集が可能になる¹⁴⁾。この水滴の速やかな移動は、水滴と固体表面との間に空気層が噛みこまることに由来するためであるが、繰り返される凝縮プロセスの間で次第にこの空気層が取り除かれ、転落性の乏しい水滴が生成するようになると言われており、均一な超撥水表面では十分な水捕集特性を達成することは困難であるとも考えられている¹⁵⁾。

2010年代以降も、甲虫の背中を模倣したさまざまなタイプの水捕集表面が開発されているが、そこでは、

上述した水蒸気の凝縮による水の捕集効率も向上することが明らかにされている。例えば、Houらは、超撥水性の下地に超親水性のシリカピラーを配列させたハイブリッド表面を作製し、均一な超撥水表面よりも高い水捕集特性を実現している¹⁶⁾。

乾燥地帯に生息するサボテンも、下記のようなメカニズムで霧から水滴を捕集するユニークな機能を有することが知られている¹⁷⁾。サボテンの棘は、細長い円錐状で、その表面には棘の先から下端に向かう微細な溝で形成される凹凸が存在する¹⁷⁾。先端に行くほど溝の凹凸に由来する粗さが増加し、棘の先端部には小さな「返し」がいくつもある¹⁷⁾。報告によると、棘の先端部の「返し」で捕捉された霧の微小水滴は、それぞれ合体して一つの水滴に成長し、その水滴内に生じるラプラス圧および表面粗さの勾配に由来する濡れ性の違いを駆動力として棘の根元へ移動し、捕集されると説明されている¹⁷⁾。すなわち、棘の先端部に付着している水滴において、棘の先端部側のラプラス圧の方が棘の根元側のラプラス圧よりも大きい場合、このラプラス圧の勾配が水滴を棘の根元側へ移動させる駆動力となる。また、棘の表面粗さも先端部側の方が大きい場合、先端部側と根元側とで水滴の接触角が異なり（先端部側の水接触角>根元側の水接触角）、この表面粗さの勾配も水滴を根元側へ移動させる駆動力となると考察されている¹⁷⁾。甲虫の水滴捕集メカニズムでは、重力が水滴移動の駆動力であったのに対して、サボテンの棘では、地面の方へ向いた棘の先端部で成長した水滴が、重力に逆らって棘をよじ登ることもできる¹⁷⁾。そのため、比較的小さい水滴を効率よく捕集でき、水滴の再蒸発によるロスも防ぐことができる。このような効率の高い水の捕集メカニズムを模倣した材料についても、2010年代以降、さまざまな試みが提案されている¹⁸⁾。例えば、サボテンの棘と類似した形態の酸化亜鉛ワイヤーを作製し、高効率の水の捕集機能を実証した報告がある¹⁹⁾。

4. 低湿度の大気からの水の捕集

ゼオライトやシリカゲルは、古くから水に対する吸着特性を有することが知られているが、湿度の低い環境下では水の捕集を目的とした吸着材としては適さない。また、一度吸着した水を脱着させて回収するためには、100℃以上に加熱する必要がある、外部からエネルギーを供給しなければならぬ。一方、最近、ある種の多孔質金属有機構造体(MOF-801)が、湿度の低い環境下での優れた水の捕捉特性と比較的低温で捕捉した水をリリースする機能を兼ね備えていること

が報告され、注目を集めている²⁰⁾。

MOF-801は、相対湿度20%を下回る低湿度の大気から効率よく水を自身の細孔内に捕捉することができ、その捕捉特性は周囲温度に大きく依存するため、室温で水を取り込んだ試料を約65℃程度に温めると、細孔内に捕捉された水分子が大気中へ放出されるようになる²⁰⁾。Kimらはこの特性を活かし、低湿度の大気中に存在する水分をMOF-801試料内に捕捉した後、所定の容器内で試料を加熱して、捕捉された水を放出させるとともに、そこで得られた水蒸気を冷却することで、水滴として水を捕集することが可能になることを実証した²⁰⁾。この一連のプロセスにおいて、試料の加熱には太陽光を利用することができるため²⁰⁾、霧の発生が見込めない乾燥地域においても、大気中のわずかな水分を水源とした省エネルギーでシンプルな水捕集プロセスの可能性が拓けたといえる。

2020年には、金属有機構造体の細孔内に水を取り込む手法に新たなアイデアが追加され、水捕集特性のさらなる向上が達成された²¹⁾。上述のMOF-801のケースでは、単に細孔内に水を捕捉するだけであったが、Xuらは、細孔容積の大きい金属有機構造体(MIL-101(Cr))の細孔内に吸湿性塩(LiCl)を内包させることにより、これまでの報告を上回る量の水分子を細孔内に取り込むことに成功したと報告している²¹⁾。ここでのポイントは、細孔内を吸湿性塩で完全に満たすのではなく、ある程度の空隙が残存するような適量の吸湿性塩内包することである²¹⁾。作製された試料を用いて、一晩かけて水の取り込み実験を行った後も、LiCl溶液のリークがないことも確かめられており、今後、さらなる高機能化が期待される新規材料として注目を集めている²¹⁾。

5. 今後の展望

資源・環境関連材料部会のロードマップの「安心・安全な水を作る材料」に関する2020年代前半までの技術開発目標として、「水質調整」が掲げられている。これは、有害物質の除去や殺菌などによるきれいな水を製造するための第一段階の技術目標であり、本稿で取り上げた新しいタイプの油水分離材料や霧に含まれる水滴や大気中の水蒸気から水分を捕集する技術が該当するものと考えられる。すなわち、2000年前後に発見・開発された機能表面を深化させたこれらの新規材料などが開発されたことは、当該分野は概ね本ロードマップで描かれたとおりに進捗していることを意味しているものと思われる。

ロードマップによると、「触媒・センサによる安全

性確保], 「水質改善技術のシステム化」が, 当該分野におけるこれからの 20 年間の開発目標になる. 例えば, 甲虫の背中や, サボテンの棘を模倣して作製された機能表面によって霧からの水滴を捕集することで, 比較的きれいな水を得ることができるようになった. しかし, 捕集する地域・環境によっては飲料用には適さない不純物が含まれている可能性もあり, 捕集した水の安全性の確保が, これからの技術の更なる発展に向けた最大の課題になると考えられる. 捕集する過程に水を浄化できる技術や, 捕集した水が飲料用として適しているかを簡便に判別できる技術を開発し, それらをうまく複合化・システム化していくことが必要になると考えられる.

新型コロナウイルスのパンデミック (世界的大流行) にある 2020 年現在, その感染症対策の一つとして, 流水と石鹸を用いた入念な手洗いが推奨されている. しかしながら, 世界のすべての人がきれいな水に容易にアクセスできるわけではなく, このような状況下であらためて, 世界の水不足・水資源管理の問題が再認識されているものと思われる. この逆境をバネにして, 人類の未来を約束する水資源・水環境に関連する材料のさらなる発展が期待される.

文 献

- 1) B. Bhushan, *Phili. Trans. R. Soc. A*, **378**, 20190440.
- 2) Q. Schiermeier, *Nature*, **510**, 326-328 (2014).
- 3) M. Elimelech and W. A. Phillip, *Science*, **333**, 712-717 (2011).
- 4) http://www.ceramic.or.jp/csj/n_bukai.html

- 5) W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1-8 (1997).
- 6) L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang and D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2012-2014 (2004).
- 7) 井須紀文, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **40**, 187-194 (2006).
- 8) M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **21**, 665-669 (2009).
- 9) Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **23**, 4270-4273 (2011).
- 10) Y. Sawai, S. Nishimoto, Y. Kameshima, E. Fujii and M. Miyake, *Langmuir*, **29**, 6784-6789 (2013).
- 11) W. Zhang, Y. Zhu, X. Liu, D. Wang, J. Li, L. Jiang and J. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 856-860 (2014).
- 12) A. R. Parker and C. R. Lawrence, *Nature*, **414**, 33-34 (2001).
- 13) R. P. Garrod, L. G. Harris, W. C. E. Schofield, J. McGettrick, L. J. Ward, D. O. H. Teare and J. P. S. Badyal, *Langmuir*, **23**, 689-693 (2007).
- 14) N. Miljkovic, R. Enright, Y. Nam, K. Lopes, N. Dou, J. Sack and E. N. Wang, *Nano Lett.*, **13**, 179-187 (2013).
- 15) C. Dorrer and J. Ruhe, *Soft Matter*, **5**, 51-61 (2009).
- 16) Y. Hou, M. Yu, X. Chen, Z. Wang and S. Yao, *ACS Nano*, **9**, 71-81 (2015).
- 17) J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Feng and L. Jiang, *Nat. Commun.*, **3**, 1247 (2012).
- 18) J. Ju, K. Xiao, X. Yao, H. Bai and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **25**, 5937-5942 (2013).
- 19) X. Heng, M. Xiang, Z. Lu and C. Luo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8032-8041 (2014).
- 20) H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi and E. N. Wang, *Science*, **356**, 430-434 (2017).
- 21) J. Xu, T. Li, J. Chao, S. Wu, T. Yan, W. Li, B. Cao and R. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **132**, 5240-5248 (2020).

筆 者 紹 介

西本 俊介 (にしもと しゅんすけ)
[連絡先] 〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1
岡山大学 大学院環境生命科学研究科
E-mail : s-nishi@cc.okayama-u.ac.jp