

「赤外光導波路を応用した海中溶存 CO₂ の直接検出法の開発」

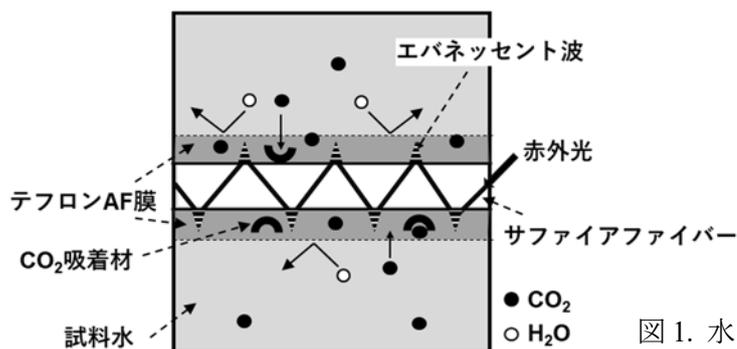
神戸大学大学院海事科学研究科

堀田 弘樹

1 研究の背景と目的

近年、大気に放出された CO₂ ガスの地球環境に与える影響が強く懸念されている。化石燃料等の燃焼に伴い放出された CO₂ の約 3 割は海洋に吸収されており、これにより大気中の CO₂ 増加による気候への影響を小さく抑えていると言われている。その一方で、CO₂ の吸収による海洋酸性化も懸念されている。このため海洋における CO₂ の観測は、地球環境の変化を理解するための喫緊の重要課題である。

気体中の CO₂ の定量は、通常、赤外吸収測定により行われるが、水中に溶存した CO₂ 分子は直接的に計測することができないため、一般的には全炭酸（水中の CO₂ と、これがイオンになった HCO₃⁻、CO₃²⁻ の総量のこと）や pH、アルカリ度（水中に含まれる炭酸水素塩、炭酸塩又は水酸化物等のアルカリ分の量のこと）の測定から間接的に算出されている。水中で CO₂ を赤外吸収測定することができないのは、媒体である水が大きな赤外吸収を示すためである。媒体として多量に存在する水が赤外吸収を起こすと、その水の中に溶存している物質の赤外吸収は測定できない。しかし、申請者らは最近、水中溶存物質の赤外吸収スペクトルを測定する技術を開発した。この方法は、テフロン AF 修飾赤外光導波路センサーと名付けられ、水中溶存 CO₂ を直接定量することが可能な技術である。この方法では、水溶液中に溶解しているガス成分のみならず、アルコールなどの揮発性有機化合物も検出することが可能であり、将来的に幅広い発展が見込まれる測定法である。本測定法では図 1 に示すように、サファイアファイバー（図、中央白色部）の表面にテフロン AF 膜を製膜したものをセンサーとして用いる（テフロン AF とは透明性、ガス透過性が高い非晶質のフッ素樹脂である）。このサファイアファイバーに赤外光を通過させた際に、テフロン AF 膜内に侵入してきた化学物質を検出することができる仕組みである。これまでの検討により、テフロン AF 膜の存在がセンサーの特性を決める重要な要素であることが分かっている。

図 1. 水中溶存 CO₂ センサーの原理

本研究では、これまで用いてきたテフロン AF 膜に CO₂ と相互作用する化学成分（CO₂ 吸着材）を導入することで、溶存 CO₂ の検出に対する感度を向上させることが目的である。

2 研究方法・研究内容

以下のように、テフロン AF 膜の作製法について検討を行い、CO₂ 検出に対する感度の向上を図る。

a) テフロン AF 膜内に CO₂ 吸着材を混在させる

テフロン AF 膜内に CO₂ 吸着材を入れて、CO₂ をより多く膜内に誘導することを試みた。テフロン AF 膜の作製には、テフロン AF ペレットを溶剤を用いて溶解させたテフロン AF 溶液を用いた。この溶液をディップコーティング法によりサファイアファイバーに製膜した。

CO₂ 吸着材として、疎水性ゼオライト、疎水性ウレタン樹脂・その他第二級アミン (R₁-NH-R₂) を用いた。これらの吸着材をテフロン AF コーティング溶液に混在させ、テフロン AF とともにサファイアファイバーにコーティングした。ディップコートのと室温にて 10 分程度乾燥させ、電気炉内で 125°C 10 分、さらに 245°C まで昇温し 10 分間焼成を行った。

コーティングの出来、吸着材の評価は、以下の点に着目して行った。

i) 強度・耐久性は十分か? → アルコール類に浸ける、布で擦るなどの刺激に対して容易にはがれないこと、使用により膜の見た目に大きな変化がないことを確認した。

ii) 水を排除できているか? → 赤外吸収スペクトル測定を行った際に水の吸収の有無（または、その大きさ）を確認し、水の影響が排除できていること（水の吸収が小さいこと）を確認した。

iii) CO₂ を吸着しているか? → CO₂ を溶解した標準試料水を送液したときに、吸着材を含まない場合と比較して、CO₂ による赤外吸収が大きく観察されるかどうか確認した。合わせて、試料送液後、スペクトルが安定するまでにかかる時間を計測する。吸着の効果が大きい場合、スペクトルの安定に時間がかかると考えられる。

以上の各項目を確認し、吸着材による効果を比較した。

b) テフロン膜厚の最適化

吸着材を含まない従来まで使用してきたテフロン AF 膜について、その膜厚を変える（すなわち、ディップコーティングの回数を変化させる）ことにより、上述 a で行った確認項目 i ~ iii までの結果が、どのように変わるかを観察した。

3 研究成果

a) テフロン膜内に CO₂ 吸着材を混在させたときの結果

CO₂ 吸着材として以下の物質を検討した。

- ① ゼオライト（品名：HSZ-891HOA、東ソー製）
- ② Zeolitic imidazolate framework-8（略称 ZIF-8、シグマアルドリッチ製）
- ③ 疎水性アミン類（ジヘキシルアミン、東京化成工業製）

各検討の結果を以下に示す。

① ゼオライトをテフロン AF コーティング溶液に混在させ、製膜を行うと製膜後の膜が非常に脆弱になってしまうことが分かった。そこで、製膜を 3 回繰り返し行い、一層目にはのみゼオライトを混入させ、その上からゼオライトを混入しないテフロン AF のみの膜を二層製膜することで十分な耐久性を持つ膜を作製できた。水の浸透も観察されなかった。そこで炭酸水素ナトリウム標準水溶液（pH を 2 程度に調製した）を用いて検出感度を確認した。1.2~36 mM NaHCO₃（1.2~3.6 mM CO₂ に相当）を試料とした時に得られた赤外吸収スペクトルを図 2 左に示した。2340 cm⁻¹ 付近にピークを持つスペクトルが観察された。CO₂ の濃度が高くなるに従い、吸光度 (Abs) が大きくなることがわかる。このスペクトル形状はゼオライトを混入しないときとほぼ同じであった。そこで最も Abs が大きなピークでの値を濃度に対してプロットした図（検量線）を図 2 右に示す。0~0.012 mM の濃度範囲で直線が得られた。この結果から検出限界（試料中に CO₂ が存在することを示すことができる最小濃度）を計算すると、3.9 mM であった。この値は後述するテフロン AF のみで作製した膜の結果（0.45 mM）と比較し 1 桁程度大きな値であったため、

ゼオライトの混入は水中溶存 CO₂ の検出を妨害している可能性が示唆された。

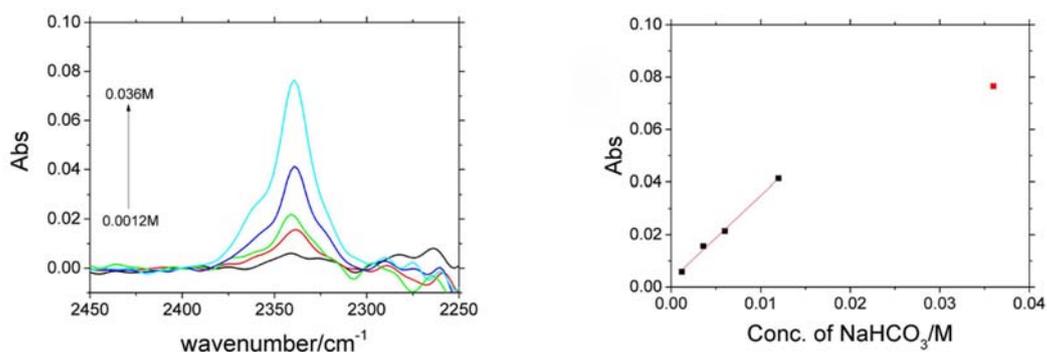


図2. ゼオライト導入テフロン AF 膜を用いた CO₂ センサーによる赤外吸収スペクトル(左)と、この実験から得られた検量線 (右)

②、③ 上述の①の結果と同様に、ZIF-8 やジヘキシルアミンを添加した時も感度の向上 (検出限界の減少) は観察されなかった。表 1 (最終頁) にこれらの結果をまとめた。以上、今回の検討では、CO₂ 吸着材の導入は良い結果を導かなかった。そこでテフロン AF のみの膜で最適化を行うこととした。

b) テフロン AF 膜厚の最適化

ディップコーティングはコーティング液に浸漬、引き上げ、焼成の手順で行うが、この一連の操作を繰り返すことで膜厚の制御を行った。図 3 にテフロン AF 膜のコーティング回数に伴う水の排除度合いを確認した結果を示す。試料には CO₂ を含まない超純水を用いた。テフロン AF 膜をコーティングしていないサファイアファイバー (図中黒線、bare rod) を用いた場合、3000~3700 cm⁻¹ 付近にブロードなピークが観察された。これは水による赤外吸収を示している。テフロン AF 膜のコーティングを繰り返すごとに、吸収ピークは小さくなった。これは、テフロン AF 膜が水をはじいていることを示しており、水の影響が測定結果に表れない、すなわち水による妨害を排除していることを示している。3 回コーティング (三重コーティング) を行ったときに水の影響がほぼなくなっていることがわかる。この結果から三重コーティングが最低限必要な十分な条件であるとした。なお、このとき得られたテフロン AF 膜の膜厚は、電子顕微鏡測定から 6~12 μm であった。

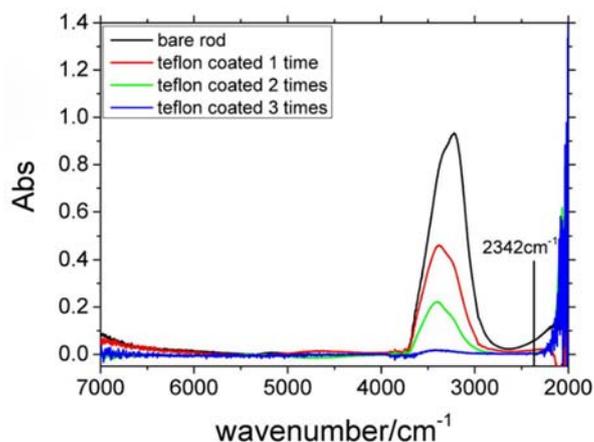


図3. テフロン AF 膜のコーティング回数に対する水の影響の変化

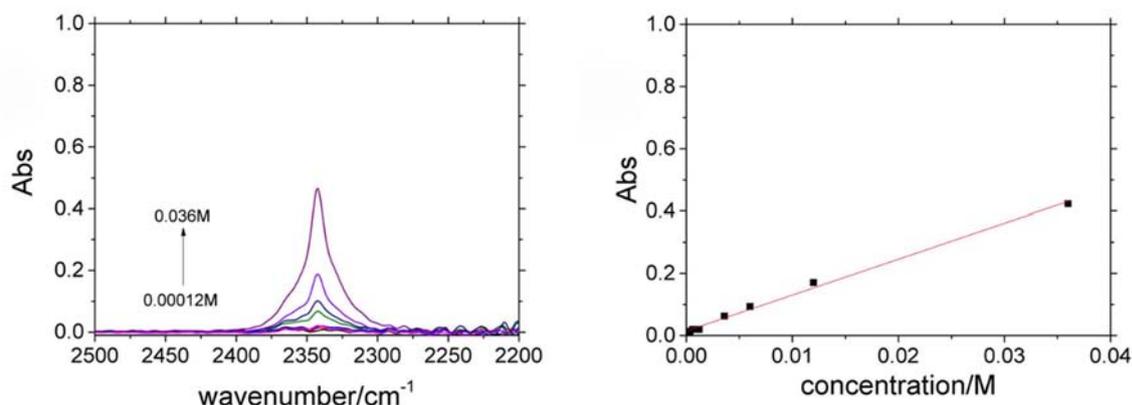


図4. テフロン AF 膜 (三重コーティング) を用いた CO₂ センサーによる赤外吸収スペクトル(左)と、この実験から得られた検量線 (右)

この膜を用いて水中溶存 CO₂ の検出を行った結果を図 4 左に、その時の検量線を図 4 右に示す。図 2 と比較しても縦軸のスケールが約 10 倍に大きくなっていることがわかる。同じ濃度の試料に対してより大きなシグナルが得られることを示し、高感度であることがわかる。この測定での検出限界は 0.45 mM であった。これまで検討してきた中で最も高感度な検出が実現できた。海水分析への適用を行ったところ、pH 調整なしでは感度が不十分で測定ができなかったが、pH 2 に調製した試料では、妥当な測定値を得た。

<結果のまとめ>

本研究で作製した水中溶存 CO₂ センサーの検出限界を以下にまとめる。値が小さいほどより低濃度でも検出ができる、すなわち高い検出感度を持つセンサーであることを示している。CO₂ 吸着材を導入した結果は期待通りではなかったが、テフロン AF 膜のみを用いて膜厚をより厚く制御した際に、従来データを 1 桁更新する結果が得られた。

今後、さらなる感度向上のために、CO₂ 吸着材の効果が得られなかった原因を追究していく。スペクトルの検出波数 (測定波数域) の変更が必要になると考えられ、検出器とサファイアに代わる材質 (シリコンが有力) の検討が課題として挙げられる。

表 1. 本研究により得られた水中溶存 CO₂ センサーの検出限界

センサー膜の種類	検出限界 / mM
テフロン AF のみ (既報、一重コーティング)	4.4
テフロン AF のみ (本研究、三重コーティング)	0.45
ゼオライト混入テフロン AF 膜	3.9
ZIF-8 導入テフロン AF 膜	4.3
ジヘキシルアミン導入テフロン AF 膜	1.6

4 生活や産業への貢献および波及効果

現在のシステムは、直ちに海洋観測船に積み込んで計測を行えるレベルには達していないが、原理的に検出が可能であることを示すことができた。今後さらに感度の向上を行い、測定装置の最適化 (小型化) を行えば、実用が期待される測定装置となる。兵庫県に面する大阪湾、瀬戸内海の実環境の維持管理に貢献できるようさらに研究を進めているところである。