

## 多孔質炭素電極によるイオンの選択的吸着

清原 健司<sup>1</sup>, 曾根田 靖<sup>2</sup>, 苑田 晃成<sup>1</sup>, 榎田 洋二<sup>1</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所健康工学研究部門, <sup>2</sup>産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門

**概要** 海水からの有用イオンの回収や有害イオンの除去は古くからある課題であるが、近年においては特に、蓄電デバイスの材料として用いられるリチウムイオンの回収や東京電力福島第一原子力発電所の近辺における放射性イオンの除去などが重要な課題となっている。これらの課題に対しては、現在さまざまな多孔質材料によるイオンの吸着が利用されているが、それらの手法においてはイオンの選択的吸脱着の過程で多量の廃棄物の排出が予想されることなど、環境や資源の保全の観点からの問題が指摘されている。

これらの問題を回避する技術として、我々は細孔径がナノメートル・スケールの小さい細孔を持つ多孔質電極に特徴的な熱力学的性質を利用した電気化学的手法について検討を進めている。細孔径がイオン径と同程度まで小さくなると、電気二重層におけるイオンの構造は、イオン径、細孔径、印加電圧などのパラメーターのわずかな違いに大きく影響する。この知見は、電気化学キャパシタに用いられる炭素材料の研究において最近になって指摘されたものであり、表面電荷を高効率に誘起する電極の設計のための重要な指針となっている。また、この知見に関連して、電解質が多成分の場合には、細孔径や印加電圧に応じて電気二重層を支配的に形成するイオン種が変化することが、計算科学的研究によって予測されている。このような多孔質電極の性質をイオンの電気化学的吸着に応用すれば、イオンの選択的吸脱着が電気二重層の形成と消滅によって可逆的に行われるために、廃棄物の排出や薬品等の消費を抑制できることや吸着材において電子移動を伴う化学反応が起こらないために吸着材が消耗しないことなどの利点があり、既存の手法において指摘された問題を回避できると期待される。

本研究では、細孔径がナノメートル・スケールの多孔質炭素材料を電極として用いて、リチウム、ナトリウム、セシウムを含む電解質水溶液からの電気化学的なイオンの選択的吸着について検討した。これら三種のイオンを含む一成分電解質水溶液および二成分電解質水溶液をさまざまな組成で調製し、印加する電圧を変化させながら、それぞれのイオン種の吸着量を測定した。その結果、電解質の組成、濃度、印加電圧に応じて、イオンの吸着には異なる選択性が見られ、その機構については分子間相互作用の観点から考察を行った。

### 1. 研究目的

海水からの有用イオンの回収や有害イオンの除去は古くからある課題である。海水に含まれる有用イオンとしては、近年では特にリチウムイオンに注目が集まっている。リチウムは主として陶器やガラスへの添加物として用いられているが、1990年代頃からはさまざまな携帯用電子デバイスにリチウムイオン電池が広く普及したことによって、その使用量が増加している。近年では電気を動力源とする EV や PHV と呼ばれる自動車にもリチウムイオン電池が利用され、

リチウムイオンキャパシタなどの新型蓄電デバイスも開発されていることから、その使用量は今後も飛躍的に増える可能性がある。リチウムはいわゆる枯渇資源ではないが、高濃度のリチウム資源である塩湖かん水やリチウム鉱石は地球上で偏在しており、さまざまな国際情勢による需要と供給のバランスの安定性が懸念されている。そのため、地理的偏在性の無い海水からのリチウムの回収が期待されている<sup>[1,2]</sup>。一方、海水からの有害イオンの除去については、重金属、硝酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩などの除

去は水環境の改善の観点から古くからある課題であり、この問題にはイオン交換樹脂による分離、凝集沈殿、活性炭などの多孔質性材料への吸着などが用いられている。また、平成 23 年の東京電力福島第一原子力発電所の事故により漏洩した放射性のセシウムやストロンチウムなどの回収は、緊急の課題である。これについては現在、放射性物質をゼオライトへ吸着させる手法が主として用いられているが、フェロシアン化金属への吸着なども試みられている。

これらの課題に対して、我々は多孔質電極を用いた電気化学的なイオンの吸着による解決策を探る。多孔質性の炭素電極は、その高い比表面積(単位重さあるいは単位体積あたりの表面積の大きさ)から、電気二重層キャパシタの電極等として用いられている。キャパシタでは電気エネルギーは電解質と電極表面との界面において蓄えられるため、単位表面積あたりに蓄えられるエネルギーが一定であれば、大きさの限られたデバイスにおいては電極の比表面積の大きさが蓄えられる電気エネルギーの量を決めることになるからである。しかし、比表面積を大きくすると細孔径は小さくなり、細孔径がナノメートル・スケールまで小さくなると、イオンの移動度がバルクに比べて小さくなると言われている。このことは電気エネルギーの充放電の速度を制限することにつながるため、細孔径がナノメートル・スケールの多孔質電極材料は、長い間あまり積極的に研究されてこなかった。

ところが近年になって、細孔径が 2 nm よりも小さくなると、単位表面積あたりに蓄えられる電気エネルギーが急激に増加することが報告された<sup>[3]</sup>。この報告は多くの議論を呼んだが、我々はこの問題に対して、まず計算科学的な手法(分子シミュレーション)を用いて取り組んだ。その中で、イオンと電極とで構成される系における熱力学が、細孔の大きさがイオン径と同程度の場合は、細孔がそれより大きい場合と質的に異なるものであることを示した。細孔が小さくなると、排除体積相互作用の効果によってイオンの配置空間に制限がかかってイオンの細孔内への吸着を阻害されるが、同時に細孔の両側の電極との距離が小さくなることで静電相互作用の効果が強まりイオンの細孔内への吸着を促進される。すなわち、細孔径の大きさ(排除体積相互作用)や印加電圧(静電相互作用)のバランスに応じて電極表面へのイオンの吸着の度合いが複雑に変化する

ことを示唆している。さらに我々はイオンが二成分の場合についても調べたところ、細孔径の大きさや印加電圧によっては、イオンの電極への吸着において選択性が現れることがわかった<sup>[4]</sup>。多孔質性の吸着材への多成分のガスの吸着についてはその分子選択性がすでに指摘されていたが、多孔質電極へのイオンの電気化学的吸着のイオン選択性については、これまであまり研究がなされていない。多成分の電解質水溶液から特定のイオン種を選択的に吸着させることができるとすれば、この性質は有用イオンの回収や有害イオンの除去に利用できる可能性がある。その可能性について実験的に検討するのが、本研究の目的である。

リチウムの生産方法で現在最も生産量の多いのは、塩湖かん水からの生産である。しかしこの方法には、上述の地球上における偏在による経済的問題に加え、リチウム回収の際に硫酸カルシウムや水酸化マグネシウムなどの廃棄物が大量に排出される問題がある<sup>[1]</sup>。近年新たなリチウムの生産法として、マンガン酸化物などを吸着材に用いた海水からの回収が研究されている。しかしこの方法では、吸着させたリチウムを溶出する際に酸処理をする必要があり、またこの過程で吸着材の一部も溶出するため、吸着材の耐久性が問題となる<sup>[1,2]</sup>。これに対し、本研究で検討する電気化学的吸着においては可逆的なイオンの吸着・脱着過程を用いる為、廃棄物の排出や吸着材の消費などの問題がほとんどない。電気化学的吸着の持つこれらの利点は、放射性セシウムなどの除去においても同様のことが言える。すなわち、電気化学的吸着については、従来の方法において懸念されるような付随的な環境負荷を引き起こす可能性は極めて低く、その選択性における効率のみが課題となると考えられる。

## 2. 研究方法

電解質水溶液に浸した二つの電極の間に電圧を印加すると、電極に現れる電荷と逆の符号の電荷を持つイオン(カウンターイオン)がそれぞれの電極に向かって移動し、電極表面においては電気二重層を形成して吸着する。さらに電極がナノメートル・スケールの細孔径を持つ場合は、イオン種によって吸着のしやすさに差異があると考えられる。この原理を用いて、二種類のイオンを含む電解質水溶液からの選択的吸着が起こるかどうかを調べる。

多孔質電極としては細孔径がナノメートル・スケールの東洋紡社製のフェルト状(不織布)の活性炭素繊維を用いた。この材料の細孔径分布は、ガス吸着法(Micromeritics社製 ASAP2020、87K でのアルゴン吸着)を用いて調べた。電極として用いる活性炭素繊維は一枚あたり 0.05~2g 程度の短冊あるいは帯状に切り出し、真空中で熱乾燥させた後に一旦これを取り出し、再び重さを測定し、その後に真空中で滴下ロートを用いて電解質水溶液を滴下して浸透させた(真空含浸)。この過程で、活性炭素繊維の細孔にあった水分子やガス分子が抜けて、電解質水溶液を細孔の奥まで浸透させることができると考えられる。

電解質水溶液としては LiCl、NaCl、CsCl のうち一種あるいは二種の塩を含む水溶液を用意し、リチウム、ナトリウム、セシウムの三種のイオンについて選択的吸着について検討した。水溶液のイオン濃度は 1 mM および 10 mM とした。この溶液に正負電極を差し込み、0.5 V から 1.0 V の電圧を印加して、イオンを電極に吸着させた。またこのとき、電導度計を電解質水溶液中に差し込んで電導度を測定した。ただしこの方法ではイオンの量の全体的な増減は測れても、個別のイオン種についてその増減を測ることができない。そこで、電圧印加の前、電圧印加中、短絡後に水溶液から約 2 ml ずつ採取し、これらをイオン濃度測定サンプルに用いた。イオン濃度は原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst300)および ICP-MS を用いて測定した。電解質水溶液中のイオン濃度が電圧印加後に下がれば、その分のイオンが電極に吸着されたことになる。

電解質水溶液と電極を含む電気化学セルとしては、平行型セル、捲回型セル、ポンプ駆動型セルの三種類を作製して実験を行った。電気化学セルの基本的な構造はいずれも共通しており、以下のとおりとなっている。

集電体 | 活性炭素繊維 | セパレータ | 活性炭素繊維 | 集電体

ここで縦棒(|)の両側が互いに接していることを示すものとする。ただし、その細部の構造がそれぞれ異なっている。平行型セルにおいては、セパレータには、一枚のろ紙あるいは二枚のろ紙を 2 mm から 2 cm 離して平行に固定したものをを用いた。活性炭素繊維は一辺が 1~3 cm の短冊状に切ったものを平行に固定して用いた。集電体には白

金箔を用いた。このセル全体を電解質水溶液の入ったビーカーに浸し、両集電体の間に電圧を印加して電気化学測定を行った。捲回型セルでは、セパレータにはろ紙を、集電体にはチタン箔やステンレス網を用いた。集電体、活性炭素繊維、セパレータとも縦数センチメートル、横十数センチメートルの帯状に切り出し、これらを互いに短絡しないように直径 25 mm の中空ガラス管に巻きつけた。こうして得られたセル全体を電解質水溶液の入ったビーカーに浸し、両集電体の間に電圧を印加して電気化学測定を行った。ポンプ駆動型セルでは、セパレータにはろ紙を、集電体にはステンレス網を用いた。集電体、活性炭素繊維、セパレータとも直径約 10 cm の円盤状に切り出してこれらを密着させ、容器の中で水平に固定させた。その上部から電解質水溶液を流し、重力によってセルを通過した液はポンプで再びセルの上部に流した。

### 3. 研究結果

#### 3.1 細孔径分布

多孔質電極に用いる活性炭素繊維の細孔径分布は、ガス吸着法によって求めた。温度 87K におけるアルゴン吸着等温線を Fig. 1 に示す。この等温線を用いて、BET 法、BJH 法、HK 法、DFT 法により、表面積および細孔径の解析を行った。その結果、ここで用いた活性炭素繊維にはマクロ孔は少なく、細孔径が 0.4~0.6 nm のマイクロ孔が多いことがわかった。HK 法による細孔径分布を Fig. 2 に示す。

#### 3.2 電気化学実験とイオンの吸着

電気化学セルとしては、上述の三種類を用いて電気化学実験を行った。その結果、それぞれのセルの形状の特徴によってわかったことを以下にまとめる。平行型セルによる実験においては、正負電極間の距離(セパレータの距離)が電圧印加時の初期電流に大きく影響することが明らかになった。電極間の距離が短い方が初期電流は大きかった。これは、同じ電圧を印加した場合に電極間距離が大きいほど電解質中の電場が弱くなり、イオンに働く静電力が弱まる為と考えられる。セパレータの距離をとる利点としては、そこに電解質水溶液を連続的に流すことが可能となり、連続的にイオン吸着を行える点であるが、この方法ではイオン吸着の速度はあまり速くならないと考えられる。捲回型セルでは、正負電極間の距離を小さく保ち

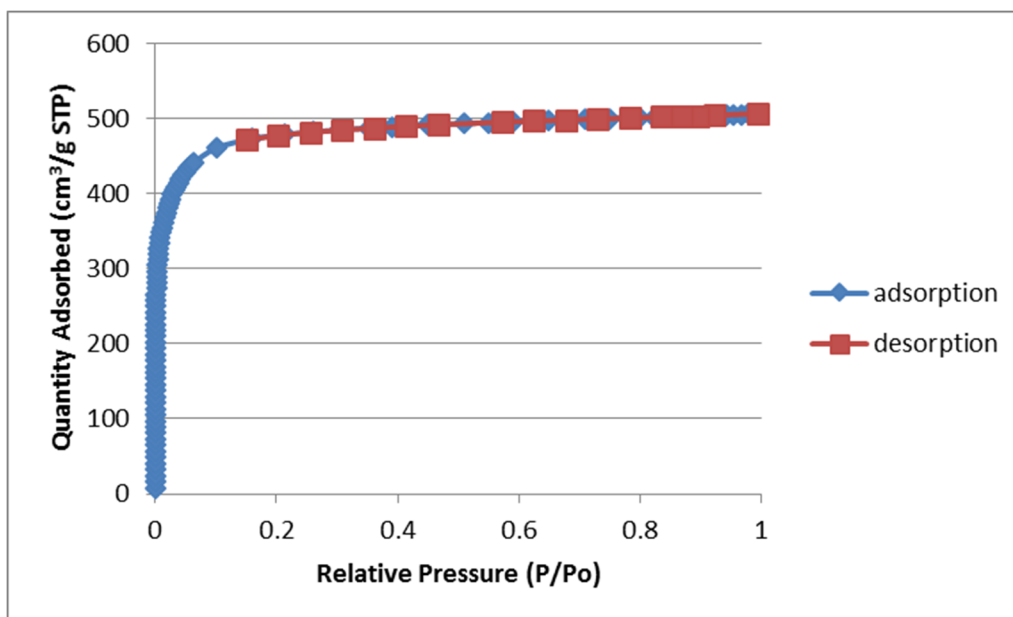


Fig. 1. Adsorption isotherm of argon at 87K for the activated carbon cloth

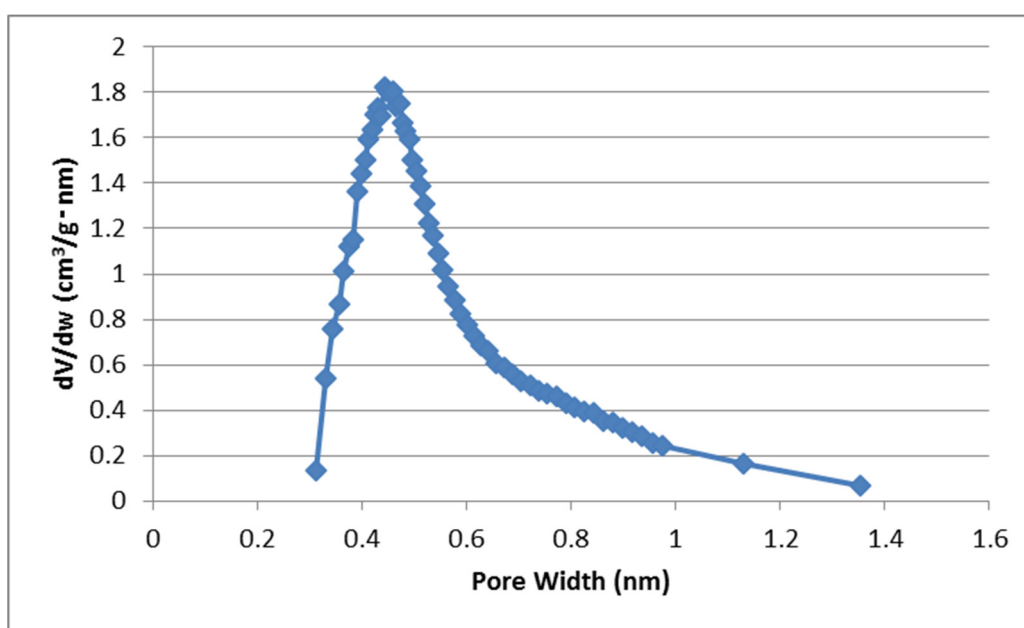


Fig. 2. Pore size distribution of the activated carbon cloth obtained by the HK method

ながら電極の面積を大きくとりやすい。また、電極面積に比した電解質水溶液の全量を少なく抑えることができるため、イオンの吸着量がイオン濃度の変化として現れやすいことがわかった。そのため、イオンの選択的吸着の効率を測定する目的の為に最も適していると考えられる。ポンプ駆動型セルは、イオン吸着の実用化を見越して、正負電極間の距離を小さく保ちながら連続的に電解質水溶液を注入することを可能にしたデザインであるが、電解質

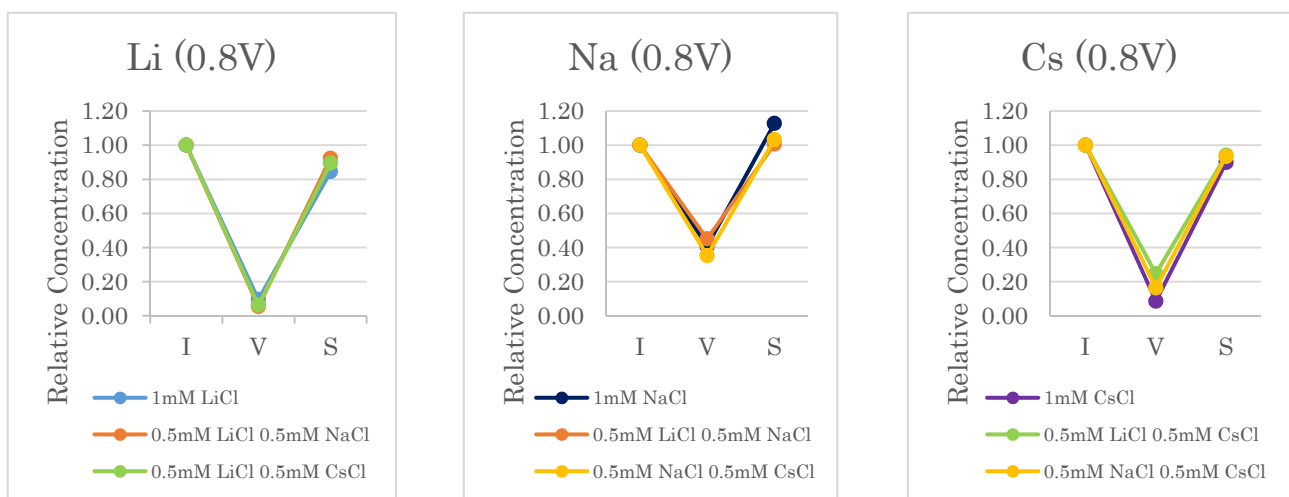
水溶液の流量の調節が簡単ではないことや流量がイオンの吸着の効率に大きく影響することなどが明らかになり、イオンの選択的吸着を精度良く検出することが難しいと考えられた。そこで、濃度、印加電圧についてのさまざまな条件に対する電気化学実験およびイオン濃度測定は、捲回型セルを用いて行った。

以下に、捲回型セルを用いて、全イオン濃度を 1 mM および 10 mM、電圧を 0.8 V および 1.2 V としたときのそ

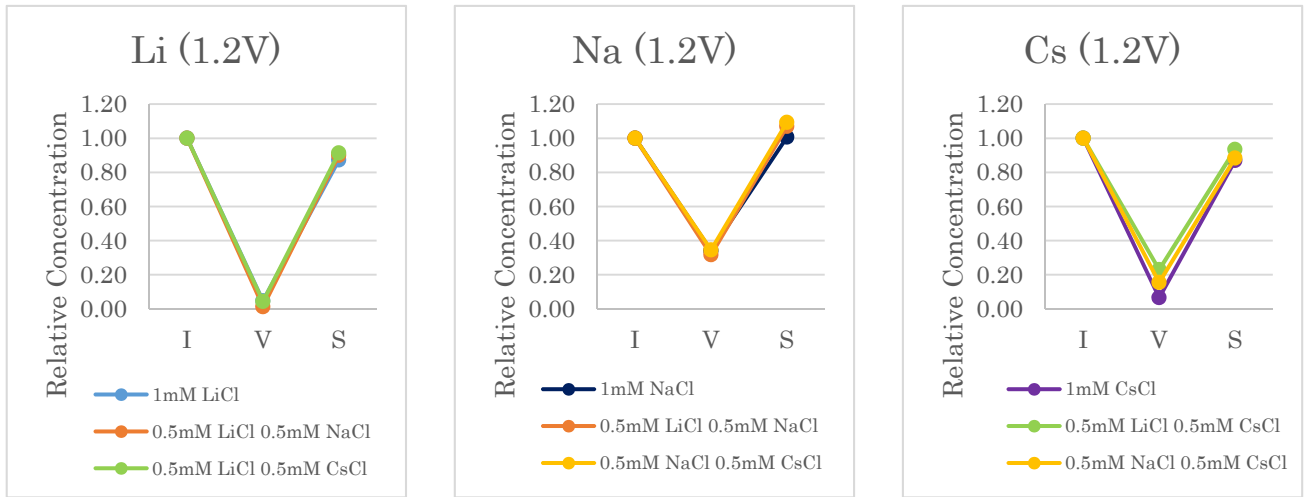
それぞれのイオン種の濃度変化の結果を示す。イオン濃度の内訳としては、全濃度が 1 mM の場合は、1 mM LiCl、1 mM NaCl、1 mM CsCl、の 3 通りの一成分電解質水溶液と、(0.5 mM LiCl および 0.5 mM NaCl)、(0.5 mM NaCl および 0.5 mM CsCl)、(0.5 mM CsCl および 0.5 mM LiCl) の 3 通りの二成分電解質水溶液について調べた。全濃度が 10 mM の場合は、10mM LiCl、10mM NaCl、10mM CsCl、の 3 通りの一成分電解質水溶液と、(5 mM LiCl および 5 mM NaCl)、(5 mM NaCl および 5 mM CsCl)、(5 mM CsCl および 5 mM LiCl) の 3 通りの二成分電解質水溶液について調べた。溶液の全量は約 100 ml とし、活性炭素繊維の量は正負電極ともそれぞれ約 50 mm X 150 mm で重さは約 1.8 g であった。集電体にはステンレス・メッシュを、セパレータにはろ紙を用いた。集電体、活性炭素繊維、セパレータをガラス管に捲いて捲回型セルを作り、これを、真空含浸を経て電解質水溶液に浸し、ガラス管の中には電導度計を差し込んで電圧印加前、電圧印加中、そして短絡後において電導度を測定した。また、これと同時に約 2 ml の電解質水溶液を採取して、これに含まれる Li、Na、Cl の濃度をそれぞれ原子吸光光度計で測定した。

**Fig. 3**～**Fig. 6** に電圧印加前、電圧印加中、そして短絡後における電解質水溶液中のイオン濃度を原子吸光光度計で測定した結果を示す。Fig. 3 と Fig. 4 は電解質水溶液の総濃度が 1 mM で、印加電圧が 0.8 V と 1.2 V の場合

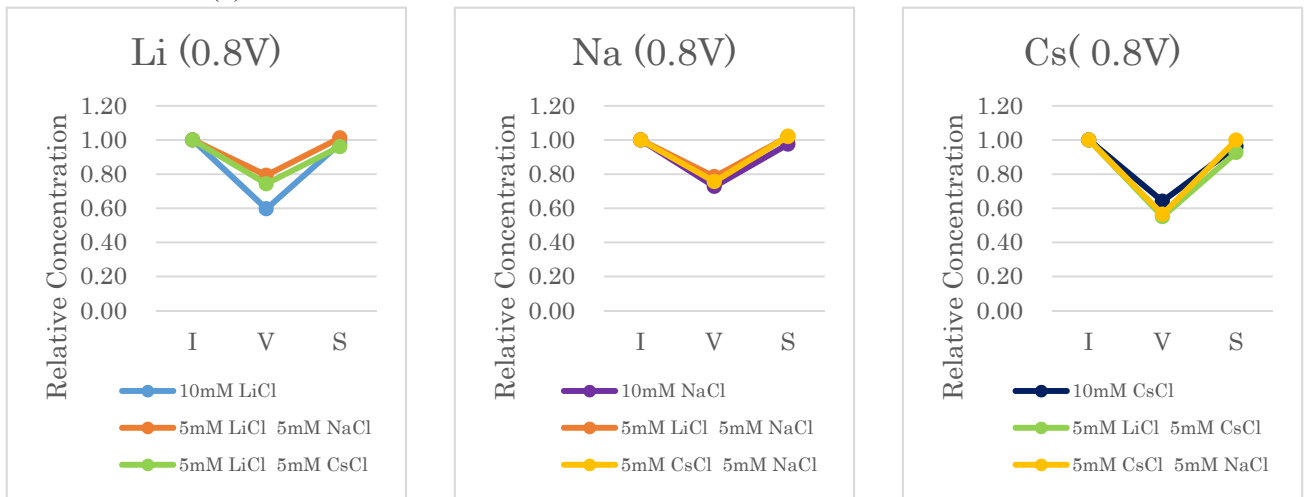
をそれぞれ示し、Fig. 5 と Fig. 6 は電解質水溶液の総濃度が 10 mM の場合で、印加電圧が 0.8 V と 1.2 V の場合をそれぞれ示す。総濃度が 1 mM の場合は Li と Na の濃度の変化は電解質の組成にあまり依存しなかった。これに対して Cs の濃度は、単体で一成分電解質のときよりも、Li あるいは Na と混合した二成分電解質のときの方が、電圧印加中のイオンの濃度の減り方が小さく、吸着しにくくなっていることがわかる。これは、Cs よりも Li や Na の方が電極に吸着しやすいことを示している。Li の方が Na よりも濃度変化が大きいことを考慮すると、吸着のしやすさは Cs < Na < Li といえる。電圧の違いによる濃度変化の違いは、それほど顕著ではなかった。これは、電解質水溶液中のイオンの総量が少なく、0.8 V ですでにほとんどのイオンが吸着されたためと考えられる。ただし、Na の濃度変化は Li と Cs の場合と異なって小さく、この原因については現在のところ不明である。これに対して、総濃度が 10 mM の場合は、0.8 V と 1.2 V の場合で比べると、測定を行った全ての組成について、1.2 V の方が電圧印加中のイオンの濃度が小さくなっている。これは、電圧が高い方が電極により多くの電荷が誘起されるとともにより多くのイオンが電極表面に吸着していることを示す。Li の濃度を見ると、単体で一成分電解質のときよりも、Na あるいは Cs と混合した二成分電解質のときのほうが、電圧印加中のイオンの濃度の減り方が小さく、吸着しにくくなっていることがわかる。逆に Cs の濃度を見ると、単体で一成分電解質のときよりも、Na



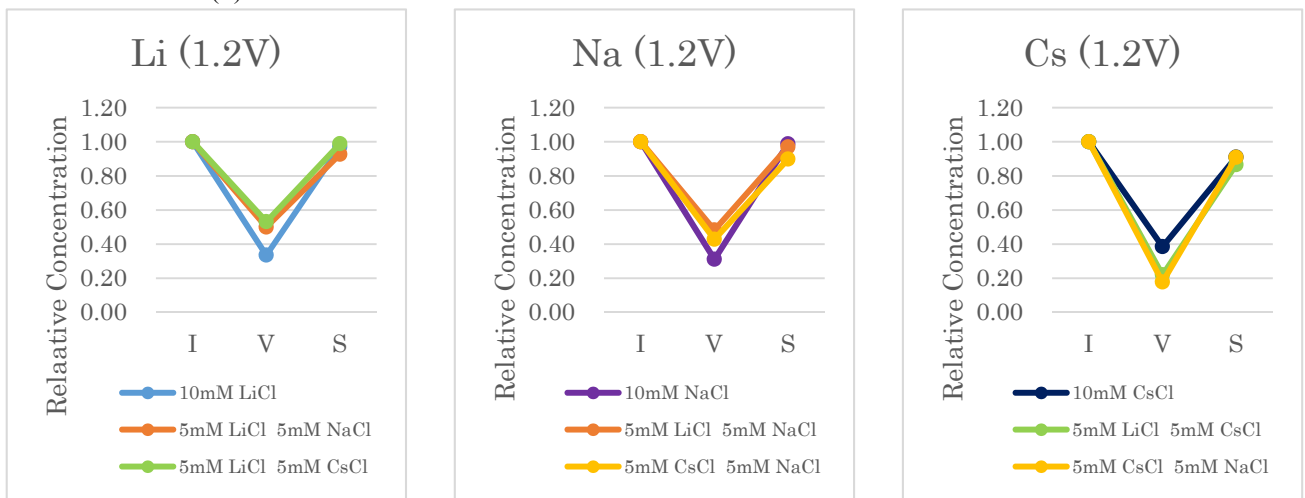
**Fig. 3.** Relative concentration of Li, Na, and Cs for different initial concentrations of one- and two-component aqueous electrolytes for the total concentration of 1mM. The initial state (I), during application of voltage of 0.8V (V), and after short-circuited state (S)



**Fig. 4.** Relative concentration of Li, Na, and Cs for different initial concentrations of one- and two-component aqueous electrolytes for the total concentration of 1mM. The initial state (I), during application of voltage of 1.2V (V), and after short-circuited state (S)



**Fig. 5.** Relative concentration of Li, Na, and Cs for different initial concentrations of one- and two-component aqueous electrolytes for the total concentration of 10mM. The initial state (I), during application of voltage of 0.8V (V), and after short-circuited state (S)



**Fig. 6.** Relative concentration of Li, Na, and Cs for different initial concentrations of one- and two-component aqueous electrolytes for the total concentration of 10mM. The initial state (I), during application of voltage of 1.2V (V), and after short-circuited state (S)

あるいはLiと混合した二成分電解質のときのほうが、電圧印加中のイオンの濃度の減り方が大きい。すなわち、CsはLiやNaよりも電極に吸着しやすいことがわかる。Naの濃度の変化は、Liの場合と似ていて、単体で一成分電解質のときよりも、CsあるいはLiと混合した二成分電解質のときのほうが、電圧印加中のイオンの濃度の減り方が小さい。これは、イオンの選択的吸着が起こっていることを示し、吸着のしやすさはCs>Na~Liとなっており、この結果は濃度が1 mMの場合と異なる。

#### 4. 考察

LiCl, NaCl, CsClを含む一成分および二成分の電解質水溶液について、その組成、濃度、そして電極への印加電圧の違いによって、それぞれのイオンの吸着の仕方が異なることがわかった。特にLiとCsの間の選択性に着目するならば、電極への吸着のしやすさで言えば、総濃度が1 mMの場合ではLi>Cs、10 mMの場合ではLi<Csとなっている。このことは、イオン間およびイオンと電極の間の相互作用の観点から、その機構を議論することができる。

LiとCsの相互作用における主たる違いは、Liの方がCsに比べてイオン半径が小さいことであり、そのために負の電荷を帯びたイオンや電極により近づくことができ、より強い静電相互作用を示す。静電相互作用は大きく二つに分けることができる。一つはイオンとイオンの間の相互作用であり、もう一つはイオンと電極との間の相互作用である。電解質中では前者が支配的であり、電極近傍では後者が支配的である。

はじめに、電解質中の相互作用について考えることにする。電解質中の電場はそこにおけるイオンの濃度によって決まる。1 mMの場合には電圧印加中のイオンの濃度が極めて小さかったことなどから、電解質水溶液中のほとんどのイオンが電極近傍で電気二重層の形成に寄与していたと考えられる。一方、10 mMの場合は、例えばLiの濃度を見ると、印加電圧が0.8 Vのときは電圧印加前の60%、1.2 Vのときは30%程度がまだ電解質中にあるなど、電解質中にはまだ多くのイオンが残っており、イオンとイオンの間の相互作用は弱くないと考えられる。この場合、LiとCsを比較するならば、1 mMの場合よりも10 mMの場合の方が、Liは電解質中に溶けやすいと考えられる。この考

え方は、10 mMの場合に電極への吸着のしやすさがLi<Csとなっていることとつじつまが合う。一方、電極近傍の相互作用について考えるためにはイオン選択性の電圧依存性が一つの指標となるが、本研究の結果では顕著な電圧依存性が見られていない。

#### 5. 今後の課題

本研究により、多孔質電極がイオンの選択的吸着を示す例が示され、電解質水溶液の全イオン濃度や印加電圧がイオンの選択的吸着に影響することがわかった。そしてその測定結果を解釈するにあたり、イオン半径の違いによる相互作用の違いが本質的である可能性について指摘した。しかし、水溶液中ではイオン半径が小さいほど溶媒和をしやすく、いわゆるストークス半径はイオン径が小さいほど大きくなることが知られている。このことを考え合わせると、電解質水溶液中と電極近傍のそれぞれにおいて溶媒和の効果がイオンの選択的吸着にどの程度影響しているのかは、今後の検討課題として残る。

また、本研究では、さまざまな組成を持つ電解質水溶液について対して電圧印加とともに電流、電導度、イオン濃度などを測定したが、それらの結果を詳細に解析する中で、全ての機構が明らかになったわけではない。具体的には、完全には取り去れない漏れ電流の取り扱い、実験中の予期しないイオンの混入の可能性、イオン吸着の緩和時間の算定など、再検討が必要な項目がある。さらに、本研究では電極として用いた多孔質電極が一種類に限られている為、イオン選択性の細孔径依存性については議論することができない。

今後の研究において、さらに広い範囲の濃度や印加電圧に対するイオン吸着の応答を観測するとともに、いくつかの異なる細孔径を持つ多孔質電極について同様の実験を行い、イオン選択性の細孔径依存性についても調べる必要がある。

#### 6. 文献

- 1) 大井健太 地質ニュース, 670, 60 (2010).
- 2) 吉塚和治、近藤正聡, J. Plasma Fusion Res., 87, 795 (2011).
- 3) Chmiola *et al.*, Science, 313, 1760 (2006).
- 4) Kiyohara *et al.*, J. Chem. Phys., 138, 234704 (2013).

## Selective Adsorption of Ions by Porous Electrodes

Kenji Kiyohara<sup>1</sup>, Yasushi Soneda<sup>2</sup>, Akinari Sonoda<sup>1</sup>, Yoji Makita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Health Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

<sup>2</sup>Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### Summary

Recovery of useful ions and removal of harmful ions from seawater are long standing problems. Recently, recovery of lithium ions from seawater and removal of radioactive cesium ions are among the most urgent ones of those kinds. To solve those problems, adsorption techniques using various porous materials have been applied. Those techniques, however, are expected to consume large amount of chemicals and generate large amount of waste in the long run, which are problematic from the viewpoint of protection of environment and resource.

As a technique to avoid such problems, we are examining the electrochemical one using porous electrodes for which the pore size is at the nanometer scale. When the pore size is as small as the ion diameter, the structure of the electrical double layer dramatically changes as functions of the ion diameter, the pore size, or the applied voltage. It has also been pointed out by theoretical studies that, for the case of multi-component electrolytes, the dominant ion species that composes the electrical double layer may vary depending on the pore size and the applied voltage. If this property of porous electrodes is applied to adsorption of ions, because the adsorption and desorption of ions due to the formation and extinction of the electrical double layer occur as a reversible process, consumption of chemicals and production of waste would be extremely suppressed compared to the conventional techniques.

In this work, we used a porous carbon material with the nanometer scale pore size as the electrode and examined its selective ion adsorption from aqueous electrolytes containing lithium, sodium, and cesium ions. Ion selective adsorption was observed and that was found to be functions of the concentration of the aqueous electrolytes and the applied voltage. The mechanism for the selective adsorption was discussed in terms of the molecular interaction.