

多孔質炭素電極によるイオンの選択的吸着

清原 健司¹, 曾根田 靖², 苑田 晃成³, 榎田 洋二³

産業技術総合研究所 ¹無機機能材料研究部門, ²創エネルギー技術研究部門, ³健康工学研究部門

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。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。

前年度に受けた研究助成によって、電極としては活性炭素繊維を用い、電解質としては LiCl, NaCl, CsCl の三種のイオンの単成分および複数成分の水溶液を用いて、イオンの選択的吸着について電気化学実験とイオン濃度の測定によって検討した。その結果、いくつかの条件においてイオンの選択的吸着とみられる現象が観測されたが、実験の手順の詳細において再検討すべき問題がいくつかあることがわかった。

今年度は特に、電解質水溶液のイオン濃度の調整をより精密にするために、電極材料、集電材、セパレータ、サンプル瓶などからのイオンの予期せぬ混入の可能性について詳しく検討した。その結果、電極材料、セパレータ、サンプル瓶においては無視できない量のイオンが溶出することがあることを明らかにし、これを防ぐための電気化学セルの洗浄の方法などを検討した。そのほかに、正極および負極における電気分解を避けつつ高い電圧を印可するための正負電極の重量比の検討や、活性炭素繊維の CO₂ 賦活による細孔径の異なる多孔質電極の作製についても検討した。

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^(1,2)。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的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定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は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⁽³⁾。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には，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⁽⁴⁾。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⁽¹⁾。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^(1,2)。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。

前年度に受けた研究助成によって，電極としては活性炭素繊維を用い，電解質としては LiCl, NaCl, CsCl の三種のイオンの単成分および複数成分の水溶液を用いて，イオンの選択的吸着について電気化学実験とイオン濃度の測定によって検討した。その結果，いくつかの条件においてイオンの選択的吸着とみられる現象が観測されたが，実験の手順の詳細において再検討すべき問題がいくつかあることがわかった。今年度は，特に以下の三つの問題について検討することにした。

① 予期しないイオンの混入について

前年度のイオン濃度の測定においていくつかのサン

ルについて結果を解析する中で、イオン濃度が予想される値よりも大きいなど、不自然な場合がいくつか見られた。そこで、何らかの原因でイオンがサンプルに予期せず混入している可能性がないかどうかを調べることにした。混入の経路として考えられるのは、サンプル瓶、電極材料、集電材、セパレータなどである。これらについて、洗浄の方法を変えることでイオンの濃度が変化しないかどうかを調べる。

②印可電圧の最適化

水分子は正極の電位が O_2 発生酸化電位 (+0.62 V vs Ag/AgCl) 以上になるか、あるいは H_2 発生還元電位 (-0.61 V vs Ag/AgCl) 以下になると、電極上で不可逆な反応を生じる恐れがある。正負極間に印可する電圧に対して、活性炭素繊維を用いた正負それぞれの電極の電位がどれほどになっているかを調べ、不可逆な反応が生じない印可電圧の範囲を明らかにするとともに、正負電極の質量比を調節することによって効率的に電極にイオンを吸着させる条件を探索する。

③活性炭素繊維を賦活した場合の電気化学応答の変化

活性炭素繊維を CO_2 賦活することにより細孔径分布や比表面積を変化させて、賦活前の材料と電気化学応答について比較する。

2. 研究方法

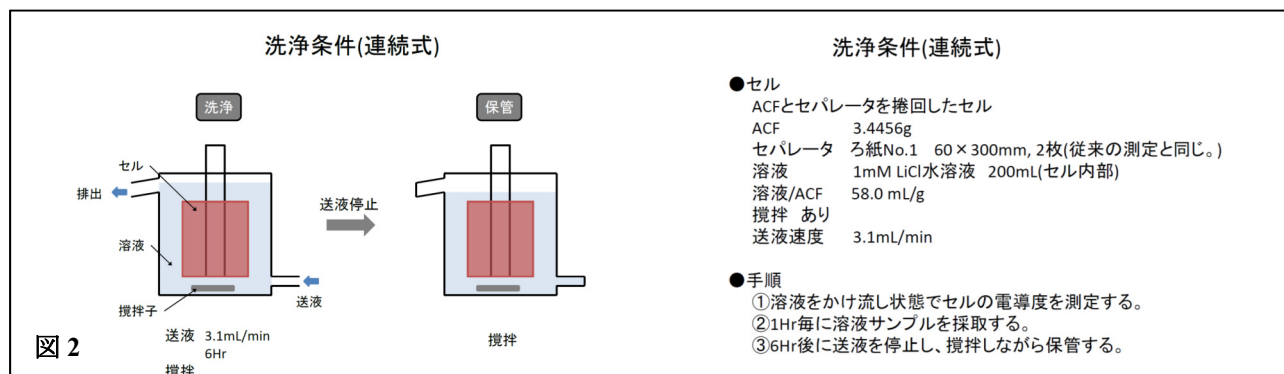
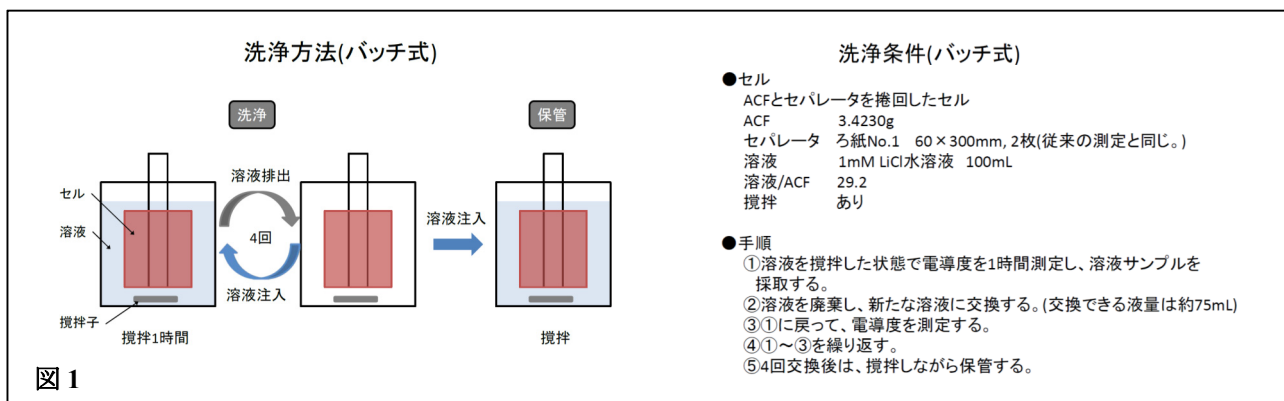
電解質水溶液と電極を含む電気化学セルとしては、捲回型セルまたは角型セルを作製して実験を行った。電気化学セルの基本的な構造はいずれも共通しており、以下のとおりとなっている。

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。セパレータには、ろ紙を用いた。集電体には白金箔のほか、ステンレスメッシュとグラフォイルを用いた。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。

①予期しないイオンの混入について

捲回型電気化学セルを 1 mM の LiCl 水溶液に含浸してから後の電導度の経時変化を記録した。また、セパレータ(ろ紙 No.1, 60 mm×300 mm, 2 枚)のみ、活性炭素繊維(東洋紡社製 K フィルター, 3.4583 g)のみ、LiCl 水溶液のみの場合についても、それらを 1 mM の LiCl 水溶液に浸漬した後の電気伝導度の経時変化を記録し、これらを比較した。いずれの場合も LiCl 水溶液の体積は 100 ml とし、電気伝導度の計測中はスターラーで水溶液を攪拌した。さらに、セルを洗浄する方法としてバッチ式(溶液交換型)と連続式(送液型)の二種類を行った。

これらの方法の詳細は図 1, 2 の通り。



②印可電圧の最適化

正負電極に活性炭素繊維を、参照電極として Ag/AgCl を用いた三極式セルにおいて、正負電極間に 0.2 mA/cm^2 で定電流充放電を行い、正極と負極のそれぞれの電位を記録する。充電の上限は $0.6, 0.8, 1.0 \text{ V}$ で行う。正負極の質量比は $1.0, 1.5, 2.0$ として、最も効率よくイオン吸着が行われる条件を探索した。

③活性炭素繊維を賦活した場合の電気化学応答の変化

800°C で 1 時間 CO_2 賦活を施した活性炭素繊維を電極に用いて電気化学的にイオンの吸脱着を行い、賦活を行わない活性炭素繊維とイオン吸着の様子を比較した。1 mM LiCl 水溶液を電解質として用い、 0.8 V 印可によるイオン吸着と 0V 印可による脱着を繰り返し行った。集電体には SUS304-100 mesh を用いた。

3. 研究結果

①予期しないイオンの混入について

捲回型電気化学セルを 1 mM の LiCl 水溶液に含浸してから後の電導度の経時変化を記録した。その結果、測定開始直後は電導度が理論値を示したが、時間と共にその値が上昇することが観測された。そこで、セパレータのみの電気化学セル、活性炭素繊維のみの電気化学セル、LiCl 水溶液のみの場合について、水溶液に浸漬した直後からの電導度の経時変化を測定した。その結果が図 3 の通り。

比較対象 (LiCl 水溶液のみ、赤線) の場合には、電導度は理論値 ($112 \mu\text{S/cm}$) に近い値を示し、これが時間と共に変化しなかったが、活性炭素繊維のみの場合 (緑線) は電

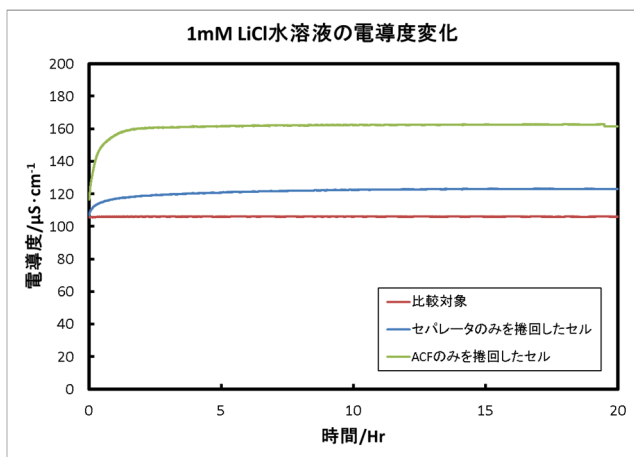


図 3

解液に浸漬した直後から 2 時間程度かけて電気導電率が上昇し、その後はほぼ一定の値を保った。平衡値の $160 \mu\text{S/cm}$ は、捲回型電気化学セルの平衡値とほぼ同じであった。セパレータのみの場合は、電解液に浸漬した直後から電気伝導度は上昇し、平衡値は $120 \mu\text{S/cm}$ であった。

この結果から、活性炭素繊維やセパレータから何らかのイオンが溶出し、電導度に影響している可能性が考えられる。そこで、電気化学セルを浸漬した後に電解液の洗浄を行うことによって電導度が変化するかどうかを検討した。上記の「バッチ式」による電導度の測定結果を以下に示す。

ここで、電解液は一時間ごとに新しいものと入れ替えた。図 4 より、洗浄を繰り返すうちに、電導度が電気化学セルを電解液に浸漬した直後の値に近づいてきたのがわかる。図 5 にはさらに長時間にわたって電導度を測定した結果である。青の領域は洗浄を繰り返した時間、橙の領域はそのまま保持した時間を表す。

「連続式」の洗浄を行った結果は図 6 の通り。連続的洗浄によれば、5 時間程度で電気伝導度が平衡値に達しているのがわかる。

次に、洗浄を行った電気化学セルと行っていないものとの電圧の印可を繰り返した際の電導度と電流の経時変化を測定した結果を示す。図 7 は電気導電率を示す。洗浄ありの場合のほうが洗浄なしの場合よりも電導度が小さく、また時間変化が少ない。洗浄なしの場合は、時間と共に電導度の極小値が上昇しているのがわかる。図 8 は電流を示す。ピークの値は洗浄ありの場合の方が洗浄なしの場合よりも低い。

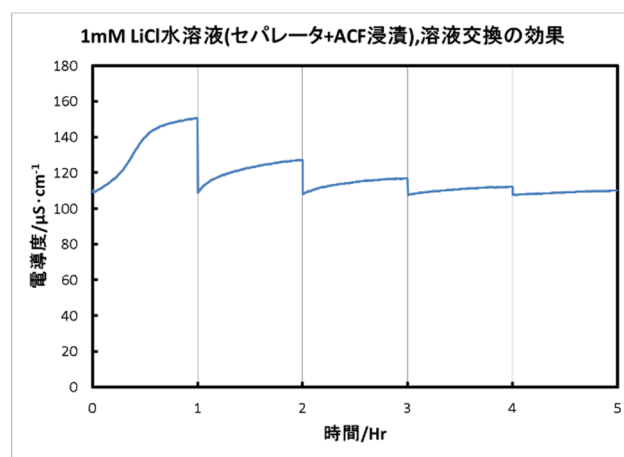


図 4

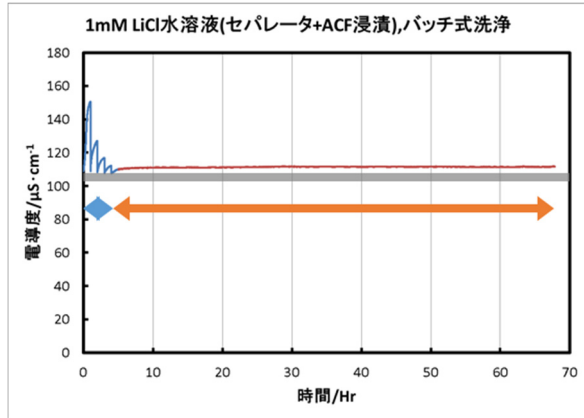


図 5

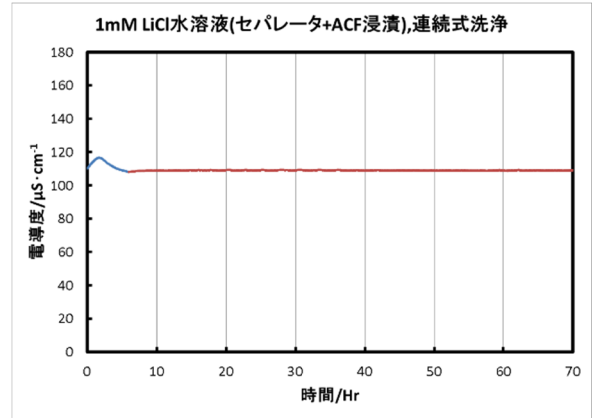


図 6

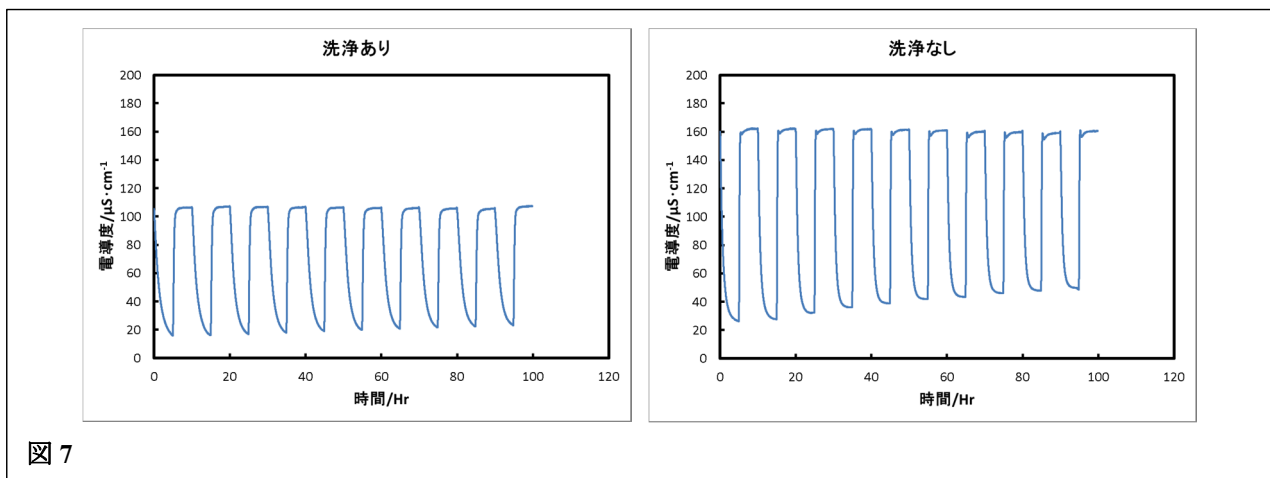


図 7

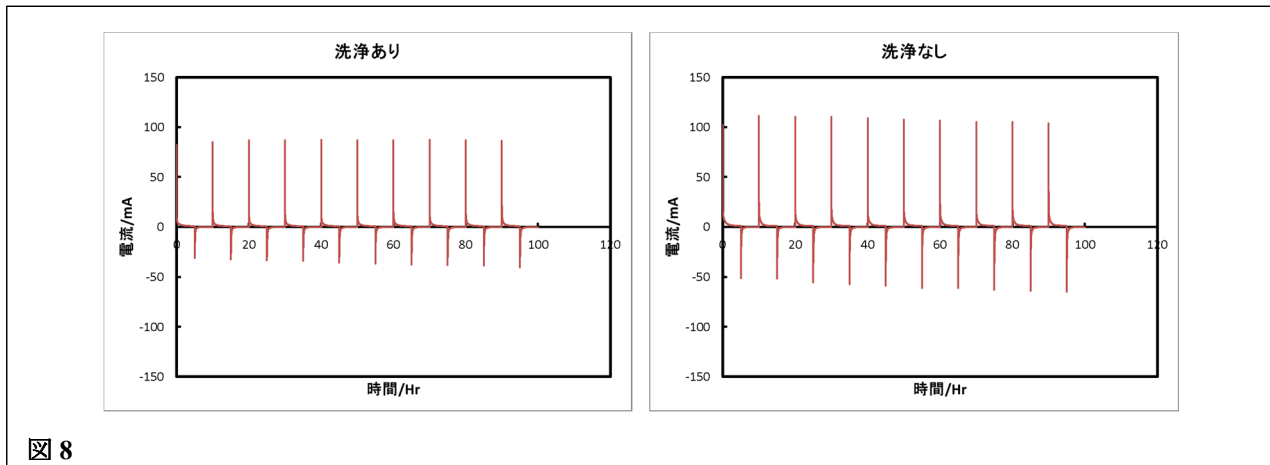


図 8

ここでは、電極材料とセパレータからのイオンの溶出についての検討結果を示したが、サンプル瓶と集電材からの溶出についても調べた。その結果についてここで簡単に述べる。サンプル瓶については、ガラスねじロビンとポリねじロビンについて、Na イオンの溶出について調べた。

原子吸光分析の結果、ガラスねじロビンからは 4.9 ppm の Na が検出され、この値はポリねじロビンから検出された値の約 50 倍であった。また、Na の濃度は、電気化学実験の後ではさらに増加することも確認された。集電材としては白金網、ステンレスメッシュ (SUS304-100 mesh)、グラフォ

イル(GF20)について検討したが、これらの中で電導度において大きな変化は見られなかった。

②印可電圧の最適化

正負電極間に印可する電圧が同じでも、電極の重さが正負極で違くと、それぞれの電極の参照電極に対する電位は同じではない。正極/負極の重さが 1.0/1.0 の場合(図 9)と 1.5/1.0 の場合(図 10)について、電圧 0.6 V, 0.8 V, 1.0V を印可したときのそれぞれの電極の電位を示している。参照電極 Ag/AgCl に対して酸素の酸化電位が+0.62 V, 水素の還元電位が-0.61 V であることから、それぞれの

電極の電位が自然電位に対してこれらの間になることが望ましい。正極/負極が 1.0/1.0 の場合は印可電圧が 0.8 V であっても正極の電位が酸素の酸化電位に近くなり、印可電圧が 1.0 V になると、正極の電位は+0.733 V となり、酸化電位を超える。これに対し、正極/負極が 1.5/1.0 の場合は、印可電圧が 0.8 V であれば正極の電位は酸素の酸化電位よりも十分低く、印可電圧が 1.0 V ではこれをやや超える程度である。正極の重量をある程度大きくした方が、高い電圧を印可することができる。

印加電圧と電極電位(ACF,正極/負極=1.0)

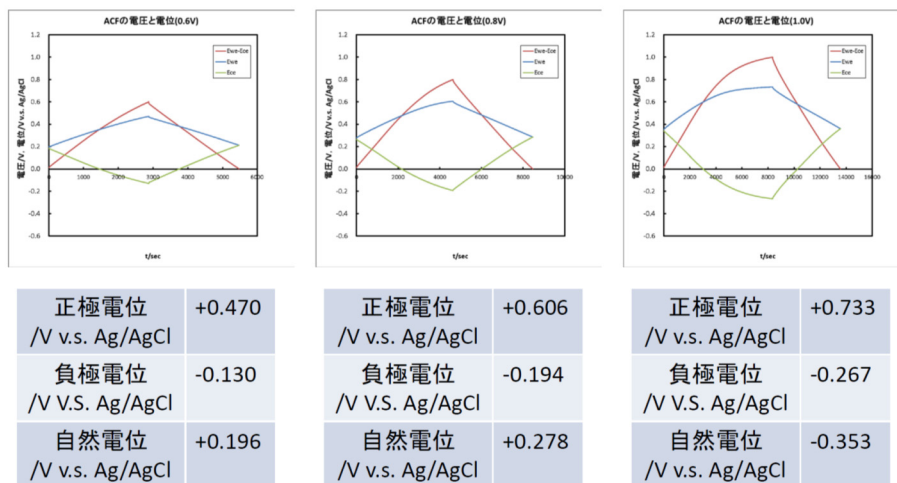


図 9

印加電圧と電極電位(ACF,正極/負極=1.5)

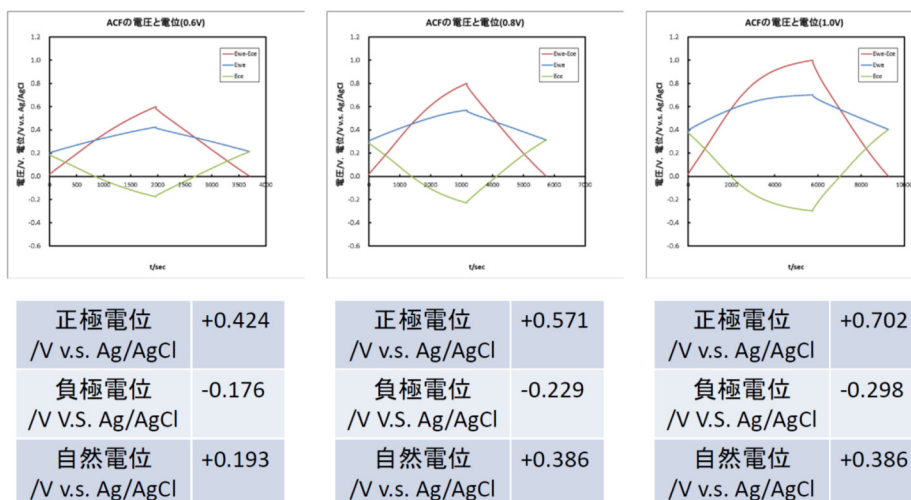


図 10

③活性炭素繊維を賦活した場合の電気化学応答の変化

活性炭素繊維を 800°C で CO₂ 賦活して得られた活性炭素繊維で捲回型電極セルを作製して電圧を印可して電導度および電流の経時変化を計測し、賦活前の活性炭素繊維を使った場合と比較した。

図 11 は電導度、図 12 は電流の経時変化を表す。賦活をした場合の方が、電圧を印可した際の電導度の下がり方が小さく、イオンの吸着する性質が弱まっていることがわかる。また、賦活をした場合の方が電流の値が小さくなっている。

4. 考 察

前年度の電気化学実験において予期しないイオンの混入の可能性が考えられたことから、本年度は電気化学セルの材料からの混入について詳細に調べた。その結果、電極材料(活性炭素繊維)、セパレータ、サンプル瓶から電解液への、無視できない量のイオンの溶出があることがわかった。また、バッチ式および連続式の二種類の電気化学セルの洗浄法を試した結果、どちらもイオンの混入を

防ぐのに有効な手段であることがわかった。今後は電気化学実験に先立ち、電気化学セルの洗浄を十分行うことが求められる。

水溶液からのイオンの電気化学的吸着においては、正負電極のそれぞれにおいて電気分解が起こりにくい条件を選択する必要がある。主として電極材料として用いている活性炭素繊維について、有効に電圧を印可する条件を探索した。その結果、正負極の重量を同じに選んで徐々に電圧を挙げた場合、正極における酸素の酸化電位の方が負極における水素の還元電位よりも先に到達することがわかった。そこで正極の重量を増やすことで、電位窓をより大きく取ることができることを確認した。

イオンの電気化学的吸着のイオン種選択性が細孔径によってどう変化するかを調べるため、細孔径の異なる炭素材料を用意する必要がある。そこで主として電極材料として用いている活性炭素繊維を CO₂ 賦活して、電気化学応答と電導度の測定を行った。賦活によってイオンの吸着量は減少し、これは表面積が小さくなったためと考えられる。

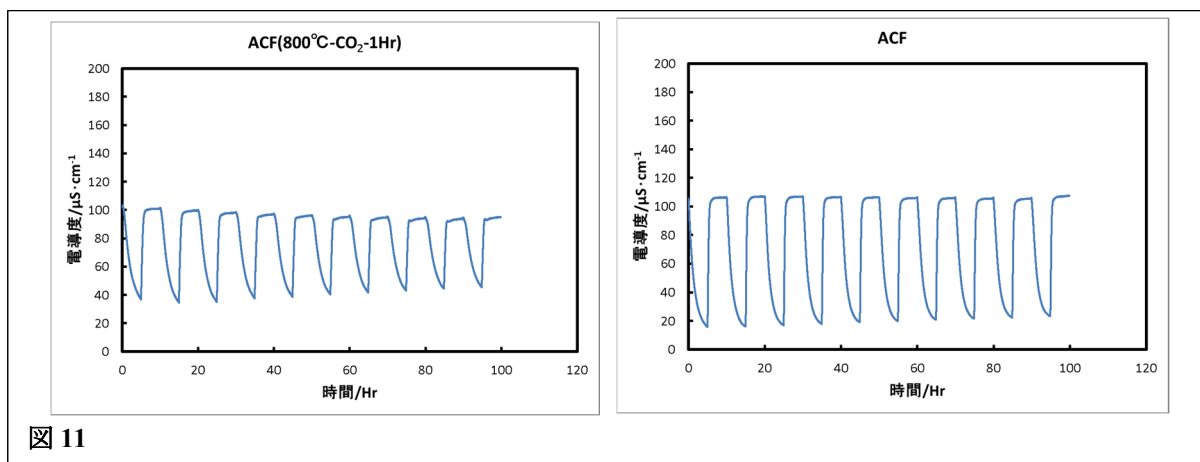


図 11

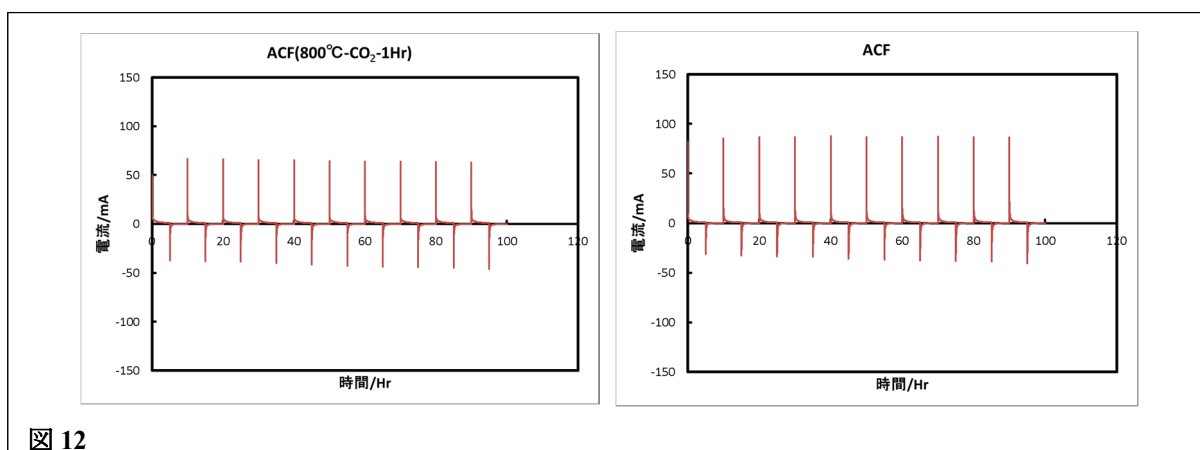


図 12

5. 今後の課題

本研究は、多成分電解質の水溶液から電気化学的なイオンの選択的吸着を目指しているが、今年度は、電気化学実験の基本的条件を再確認することを中心に研究を進めた。その結果、電気化学セルの材料からの予期しないイオンの溶出を防ぐための洗浄方法を確立し、正負極に印可可能な電圧を最適化するための正負極の重量比について検討し、さらに異なる細孔径を持つ電極材料の作製についても検討した。今後はこれらの知見を活かして、実験条件をさらに慎重に確認しつつ、多成分電解質の水

溶液から電気化学的なイオンの選択的吸着を確認する実験を行うこととする。

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, Yasushi Soneda, Akinari Sonoda, Yoji Makita

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

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 a large amount of chemicals and generate a 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. In the previous year, we have conducted electrochemical experiments using activated carbon fibers as the electrode and multi-component aqueous solutions as the electrolytes and have found that there seem to be conditions at which selective adsorption of ions occur. This year, in order to make sure that the concentration of the aqueous solutions that are prepared is actually the desired value, possibility of contamination of ions from sources such as the electrode, the separator, the current collector, or the sample bottles was examined.

We found that contamination of ions from the electrode, the separator, and the sample bottles are not in the negligible levels. We therefore employed two methods of washing the electrochemical system and were able to reduce contamination to a satisfactory level. Furthermore, optimization of the weight ratio of the cathode and anode and preparation of electrodes with different pore sizes were also conducted.