

容量性脱イオン現象による脱塩用高性能炭素電極材料の探索

坪田 敏樹

九州工業大学工学研究院

概要 日本においては水資源が比較的豊富な状況であるため、水資源の確保について問題視されることはこれまでほとんどなかった。しかし、世界的な異常気象や発展途上国の経済的な発展に伴い、飲料用の淡水のみならず農業用や工業用の淡水としての水資源の確保が、世界的に大きな課題となりつつある。また、日本においても、淡水の確保について全く問題がないわけではなく、福岡市や沖縄などでは海水淡水化プラントが現在稼働している。現在、海水の淡水化技術として、膜を利用した方法(逆浸透法(RO)、電気透析法(ED))と、熱を利用した方法(多段式フラッシュ蒸留(MSF)、多重効用蒸留(MED)、機械的蒸気圧縮(MVC))が広く実用化されている。しかし、これらの方法は原理上、大きなエネルギーコストを必要としたり、定期的なメンテナンスが不可欠である。本研究では、日本ではほとんど研究が報告されていない、容量性脱イオン現象による脱イオン操作(Capacitive Deionization : CDI)について、実験方法の確立を行い、高性能な新規材料の探索を行う基礎的な研究を行った。

1. 緒言

1.1 海水の淡水化

日本においては、気候や地形などの地理的な要因により、淡水の水資源が比較的豊富であり、これまで水資源の確保について大きく問題視されることはほとんどなかった。しかし、中東の砂漠地帯のように世界には淡水の確保は大きな課題となっている地域も存在する。また、近年の世界的な異常気象や発展途上国の経済的な発展に伴い、飲料用の淡水のみならず農業用や工業用の淡水としての水資源の確保が、世界的に大きな課題となりつつある。日本においても、福岡市や沖縄などでは海水対策として海水淡水化プラントが現在稼働している。

現在、広く使用されている海水の淡水化技術としては、

○膜を利用した方法:

逆浸透法(RO)、電気透析法(ED)

○熱を利用した方法:

多段式フラッシュ蒸留(MSF)、多重効用蒸留(MED)、機械的蒸気圧縮(MVC)がある。

これらの方法のエネルギーコストを **Table 1** に示す⁽¹⁾。熱を利用した蒸発法等は、大規模なプラントで海水を処理して大量の淡水を製造することに適している。しかし、これらの方法は、液体の水を蒸発させる必要があるため原

Table 1. 海水淡水化の方法のエネルギーコスト

Technology	Energy demand / kWh m ⁻³
MSF (Multi-stage flash)	10-58
MED (Multi-effect distillation)	6-58
RO (Reverse Osmosis)	2-6
ED (Electro dialysis)	0.4-8.7
CDI (Capacitive Deionization)	0.1-2.03

理的に大きなエネルギーコストを必要とする。逆浸透法や電気透析法は、エネルギーコストは比較的安く作動させることができるものの膜を通過する操作が淡水化の原理にかかわるため定期的なメンテナンスが必要である。CDI はエネルギーコストの点で有利であることがわかる。

1. 2 CDI (Capacitive Deionization)

イオンが溶解している水溶液に二つの電極を入れ、それらの電極間に水が電気分解するよりも低い電圧を印加すると、+電極には-イオン、-電極には+イオンが引き寄せられて、それぞれの電極表面と水溶液の界面で+と-の対を形成する。この対を電気二重層という。電気二重層を形成した状態では、電極の表面にイオンが引き寄せられているので、この現象を利用して水溶液からイオンを取り除くことができる。この原理による脱イオン操作を CDI (Capacitive Deionization) という。

CDIによる脱イオン操作は、電気二重層キャパシタにおける蓄電操作と本質的には同じ原理である。したがって、CDIにおいて水溶液からの脱イオン操作で電極界面に電気二重層を形成させる操作では電気エネルギーを蓄えているので、電極からイオンを放出する操作の際に放電することができる。したがって、溶液からの脱イオン操作で蓄電したエネルギーを活用することができれば、結果として低エネルギーで脱塩処理ができる。しかし、CDIは原理的に、電極界面に引き寄せることのできる量のイオンしか処理できない。現状の CDI で処理できる海水の量は限られていることが、CDI が海水の淡水化にあまり利用されない理由の一つである。

海外において、CDI による脱イオン装置を実用化している企業が数社ある。また、近年、CDI に関する学術論文の数は海外では急激に増えてきている。しかし、日本では現時点では研究報告はほとんどない状況である。

1. 3 CDI 用電極材料

CDI による脱イオン操作の原理は、電気二重層キャパシタにおける蓄電操作と本質的に同じであるため、CDI の電極材料として求められる物性は、電気二重層キャパシタ用電極材料で求められる物性とほとんど同じである。したがって、CDI 用電極材料としては、活性炭のような炭素材料が使用されている。しかしながら、現在使用されている電極材料の性能は、他の海水淡水化技術の性能と比較した場合、CDI を広く実用化させるには不十分である。CDI

で処理できる海水量を増大させるには、高性能な炭素電極材料の開発が不可欠である。原理的に類似した電気二重層キャパシタ用電極材料が高性能材料の候補と考えられるが、電気二重層キャパシタでは電解液として非水系電解液を使用されることが多く、また水系電解液を使用した製品でも NaCl 水溶液は使用されていない。そのため、CDI 用電極材料として高性能な材料を探索するためには、評価して判断する必要がある。高性能な CDI の電極材料となる物性は、原理的には、表面積が大きくて導電性が高い、ことが求められるが、それ以外にも、細孔径、親水性、化学的な安定性、なども性能を左右する要因となると考えられる。近年、CDI 用炭素電極材料として様々な材料が提案されているが、CDI 用電極材料として最適な材料が見出されているわけではないので、高性能な材料の探索、および材料設計の指針の確立が求められている。

2. 実験方法

これまでに CDI の実験について、海外では多くの研究論文が報告されている。それらの実験方法を調査したところ、グラファイトシートに活性炭を塗工した電極を使用している報告が多くあったため、この方法を試みることにした。活性炭を塗工する技術は、電気二重層キャパシタ用電極材料の作製方法と同じである。ただし、電気二重層キャパシタ用電極材料の場合、Al 箔等に塗工を行うため、確立する塗工条件などの技術を確立する必要がある。そこで市販の活性炭粉末を使用して実験方法の確立を行った。具体的な実験操作は下記のように行った。

- ・市販の活性炭粉末 (RP-20, クラレケミカル株式会社)
- ・PVDF (polyvinylidene fluoride) の NMP (N-methyl pyrrolidone) 溶液 (PVDF 5 wt.%)
(クレハ KF ポリマー L#9305 (株式会社クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン))

↓

混練機で混合

↓

塗工機でドクターブレードを用いて

グラファイトシート (EYGS121810, パナソニック) に塗布

↓

乾燥機で乾燥 (60°C×一晚, 50°C×2 h)

↓

三極式セルに設置(対極:白金板, 参照極:Ag/AgCl 電極, 集電極:Pt, 試料の大きさ: 20 mm×10 mm)

↓

10 分間 N₂ バブリングした 1 M NaCl 水溶液に浸し, アスピレータで吸引脱気を 2 h

↓

測定(CV(サイクリックボルタンメトリー測定):掃引速度 1 mVs⁻¹, CA(クロノアンペロメトリー測定))

3. 結果と考察

3. 1 塗工条件の検討

サイクリックボルタンメトリー測定の結果を Fig. 1 に示す。カーボンシートのみでは静電容量が非常に小さい。一方, 塗工された膜の活性炭の濃度が増大する程, 静電容量が増大していることがわかる。静電容量が吸着除去できたイオン量の全てではないものの, 静電容量が大きいほうが電氣的に吸着している量が多いと考えられるため, 塗工するスラリーの活性炭の濃度は高いほうがよいと考えられる。ドクターブレードの隙間を変化させて塗工した, 乾燥後の膜厚と静電容量の関係を Fig. 2 に示す。膜厚と静電容量の関係は活性炭濃度にほとんどよらないことがわかり, 活性炭の濃度が高いほうが, 膜厚が大きくなることで静電容量が大きくなった。膜厚が大きくなることで保持されている活性炭の量が増えて静電容量が増大していると考えられる。87.0 wt.%より高い濃度の場合, 塗工して乾燥後, ひび割れや剥離が目視された。そこで, 活性炭の濃度は 87.0 wt.%で実験を行うこととした。

3. 2 電位窓の確認

活性炭の濃度を 87.0 wt.%として印加する電位の幅を変化させた, サイクリックボルタンメトリー測定の結果を Fig. 3 に示す。この実験結果から, 市販の活性炭粉末(RP-20, クラレケミカル株式会社)においては, -0.8~+0.8 V vs. Ag/AgCl の範囲では活性炭試料での電気二重層の形成による静電容量がほとんどであることがわかった。したがって, この材料では-0.8~+0.8 V vs. Ag/AgCl の範囲で CDI の実験を行えることがわかる。

3. 3 クロノアンペロメトリー測定

クロノアンペロメトリー測定を行った結果を Fig. 4 に示す。単純なコンデンサのモデルを考えた場合, 電流値 I は時間 t に対して,

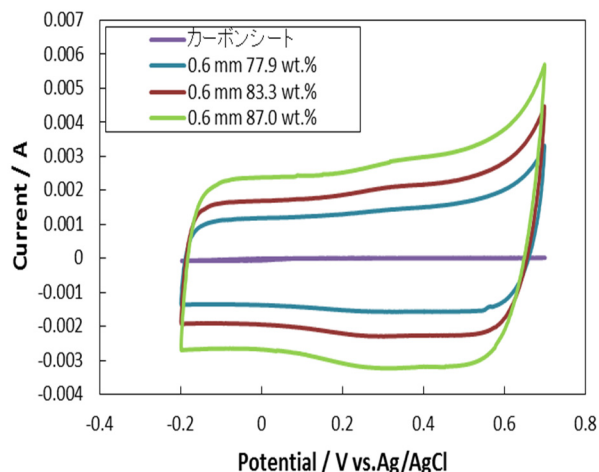


Fig. 1. 静電容量の活性炭濃度依存性
ドクターブレード隙間 0.6 mm, 数値は活性炭濃度(残りは PVDF)

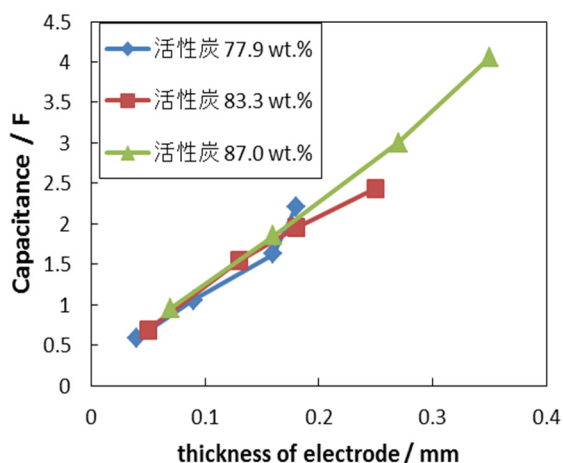


Fig. 2. 乾燥後の膜厚と静電容量の関係
数値は活性炭濃度(残りは PVDF)

$$I(t) = I_0 \times \exp(-t/\tau)$$

の関係で変化する。実験結果は, 電圧を印加した時間の増大に伴い電流値が減少する現象を示すものの, 印加電位が高い場合には, この理論値とのずれが大きくなることがわかった。この実験の操作は電気二重層キャパシタにおいて一定の電圧で蓄電操作を行っていることと同じであるためリーク電流が存在すると考えられる。理論値とのずれは, このリーク電流が原因と考えられる。今後, この現象について検討する必要がある。

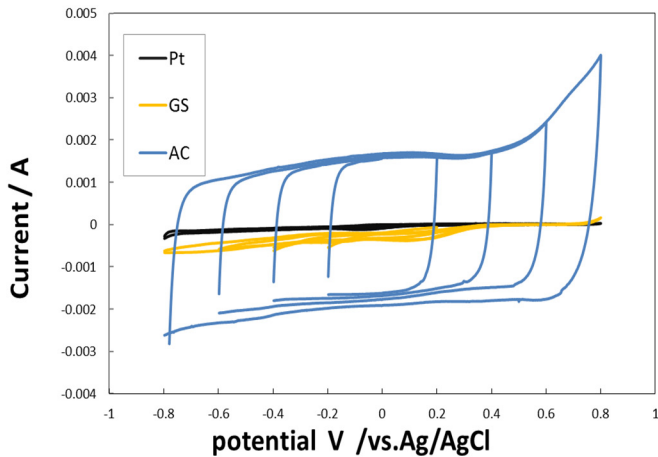


Fig. 3. サイクリックボルタンメトリー測定

電解液: 1 M NaCl 水溶液, Pt: 集電極のみ, GS: 集電極+グラファイトシート, AC: 集電極+試料(塗工されたグラファイトシート)

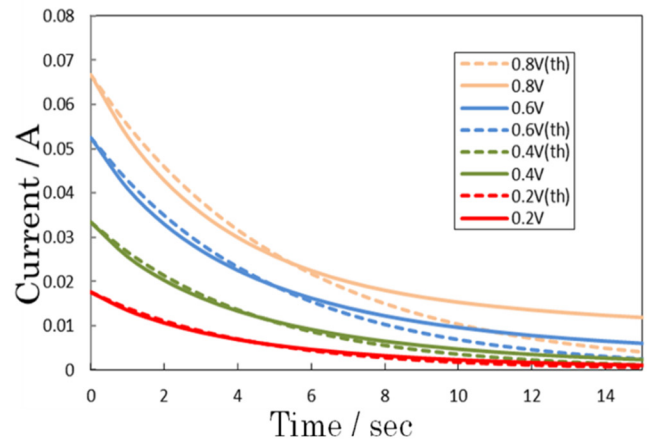


Fig. 4. クロノアンペロメトリー測定

電解液: 1 M NaCl 水溶液

Table 2. 最適な塗工条件

	活性炭 / wt.%	添加 NMP / g	乾燥後の厚み / mm
RP-20	91.5	2.85	0.35
Carboraffin	86.9	7.33	0.3
竹由来活性炭	83.3	4.81	0.3

3. 4 他の活性炭による実験

上記の実験により, 市販の活性炭粉末 (RP-20, クラレケミカル株式会社) で一連の実験操作を行う方法を確立することができた。新規材料の探索を行うためには, 様々な活性炭材料でも評価できる必要がある。そこで, 比較実験として,

- ・市販の活性炭粉末 (RP-20, クラレケミカル株式会社)
- ・市販の活性炭粉末 (Carboraffin, 大阪ガスケミカル)
- ・竹由来活性炭 (研究室にて作製)

を使用して, 塗工操作および評価実験を行った。

ひび割れ等の不具合が存在しないことや結着剤の割合が少ないことなど, CDI 用電極状態として都合がよいと考えられる, 見出した最適な塗工条件を Table 2 に示す。活性炭の種類により, 結着剤に対する活性炭の割合や, スラリーを作製するときに添加する NMP の量が異なることがわかる。したがって, 材料探索の実験を行う場合には, 材料により塗工条件を検討して評価を行う必要があることがわかった。

これらの活性炭の電気化学特性の比較を行うために,

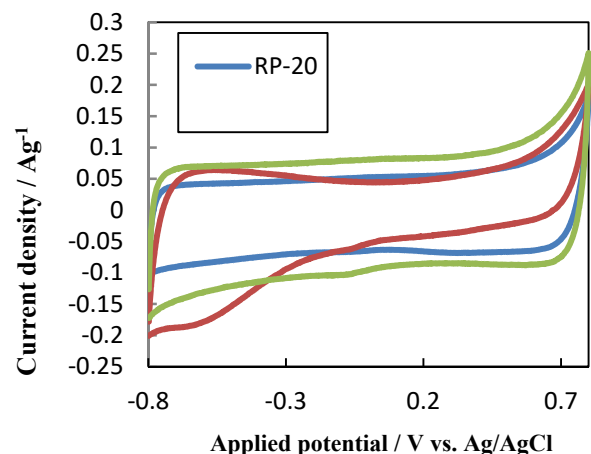


Fig. 5. サイクリックボルタンメトリー測定の結果

活性炭の割合を 83.3 wt.% で電極厚みを 0.3 mm で統一して実験を行った。

サイクリックボルタンメトリー測定の結果を Fig. 5 に示す。材料により静電容量が異なることがわかる。

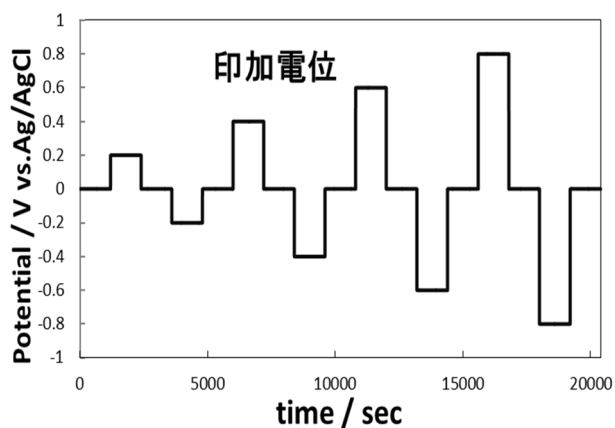


Fig. 6. 電圧印加条件

Fig. 6 に示すような条件で定電圧を印加して電流値の変化を測定した結果を Fig. 7 に示す(ただし、電流値は絶対値で示している)。印加した電圧の符号を逆にしたときに初期に流れる電流の値が材料の種類に依存していることがわかった。

これらの材料依存性についての考察は、今後、CDI の実験を進めながら検討を行っていく。

謝 辞

本研究は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、平成 27 年度研究助成(助成番号 1514)により支援された。感謝の意を表す。

参考文献

(1) F.A. AlMarzooqi, *et al.*, Desalination 342 (2014) 3-15.

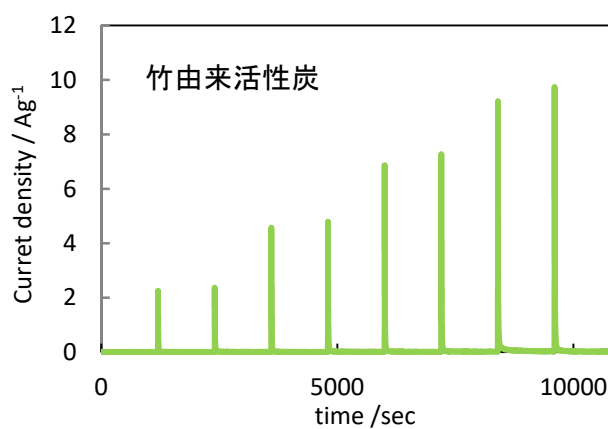
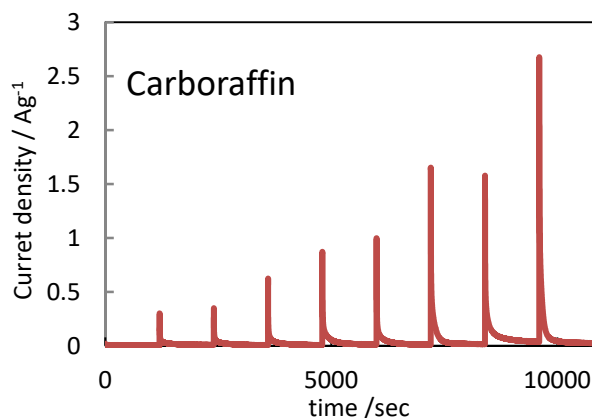
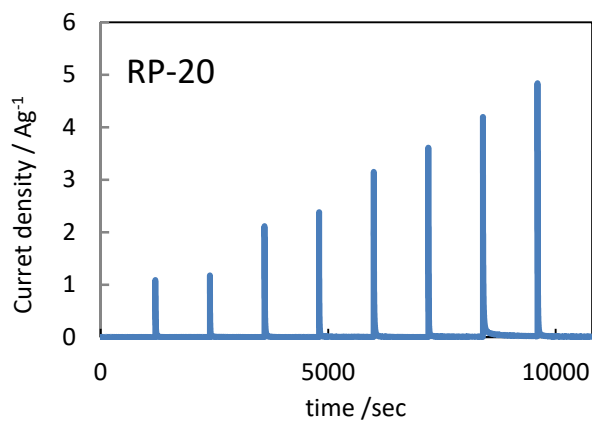


Fig. 7. クロノアンペロメトリー測定の結果

Investigation of Carbon Material for Capacitive Deionization

Toshiki Tsubota

Kyushu Institute of Technology

Summary

Capacitive deionization is a technique for the making fresh water from sea water. So far, many research works about the CDI technique have been reported as a kind of the making fresh. However, there is few report related to CDI in Japan. Because the deionization process of CDI is the same phenomenon as the electrical storage process of electric double layer capacitor, the deionization process of the CDI technique can be used as the electrical storage process. Therefore, CDI technique has an advantage in the energy cost for the running process. The amount of the water which can be treated with CDI apparatus is small because the ions removed from water deposit on the surface of the electrode. The amount of the removed ions strongly depends on the kind of the electrode. Therefore, the material development for CDI process should be progressed. In this study, the experimental technique for CDI has been studied.