

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。

本研究では、電極となる炭素材料には、活性炭素繊維の K-filter と Kuractive に窒素処理や CO₂ 賦活をさまざまな温度や処理時間で行ってさまざまな細孔径分布を持つ多孔質炭素材料を作製した。電解質には LiCl と CsCl を用い、電気化学測定、電導度測定、イオン濃度測定などを行い、イオンの選択的吸着について調べた。その結果、今回電極に用いた多孔質炭素材料については、Li と Cs では Cs の方が電極に吸着しやすく、両イオン種を同濃度で含む電解質水溶液からの選択性は、吸着量が約 3:1 で Cs の方が吸着しやすかった。異なる細孔径分布を持つ炭素材料を用いた比較により、この選択性は細孔径分布と相関があることが示唆された。

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が阻害されるが、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が促進される。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。

前年度まで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、実験手法において見直すべき問題点が見つかったため、その問題の解決に取り組んだ。具体的には、実験手順における予期せぬイオンの混入を防ぐための電気化学セルの洗浄の方法を見出し、また電気分解を避けるための正負極の重量比の最適化と印可電圧の範囲の選択を行った。今年度は、前年度までに得られた知見を活用し、イオンの選択的吸着の確認と、異なる電極材料のイオン選択性の違いの解明に取り組んだ。

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た。ここで、電極として用いる活性炭素繊維は、細孔径が 2 nm 以下のマイクロ孔が多い多孔質炭素材料である。

活性炭素繊維は、東洋紡社製 K-filter とクラレ社製 Kuractive の二種類を用いた。これらはまず 0.2 M 塩酸中に室温で 20 時間浸漬し、純水を交換しながら pH が一定となるまで煮沸洗浄した後、窒素処理や CO₂ 賦活によってさまざまな細孔径分布のものを作製し、電気化学セルの電極として用いた。塩酸処理では残留金属等の不純物除去が、窒素処理によっては活性炭素繊維表面の官能基の除去が、CO₂ 賦活によっては新たな細孔の生成がそれぞれ期待される。これらの処理によって、細孔径分布、表面積などが異なる電極材料を用意することができる。

前年度までの研究において、電気化学セル内に準備した電解質水溶液以外の経路でイオンが混入する可能性があることがわかったが、これは電極材料などからの溶出

が原因と考えられる。この予期せぬイオンの混入を防ぐために、電気化学セル作製後に電解質水溶液を数回入れ替える洗浄を行った。その後、両集電体の間に電圧を印加して電気化学測定を行った。印可電圧は、水の電気分解による電流の発生を防ぐため、0.8 V とした。また、電気化学測定を行うと同時に、電導度計(eDAQ社製 EPU357)で電解質水溶液中の電導度を計測した。さらに、電解質水溶液は、電圧印可前、電圧印可中、短絡後に採取し、原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst300)を用いてイオン濃度を測定した。

電解質水溶液としては、LiCl, NaCl, CsCl を一定の濃度で溶解したものを用いる。濃度は 1 mM から 10 mM 程度とし、単成分のものと二成分のものを用いた。二成分電解質を用いた場合に電極へのイオンの電気化学的な選択的吸着が起こるとすれば、電気化学セルに電圧を印可している最中に採取した電解質水溶液中の二つの成分(例えば Li と Cs)の濃度に差が現れるはずである。

3. 研究結果

3. 1 電極材料の解析

3. 1. 1 細孔構造解析

窒素吸着測定によって、活性炭素繊維の比表面積、細孔径分布などを求めた。まず、12 種類の炭素材料について 77 K での窒素吸着等温線を図 1 に示す。これらの炭素

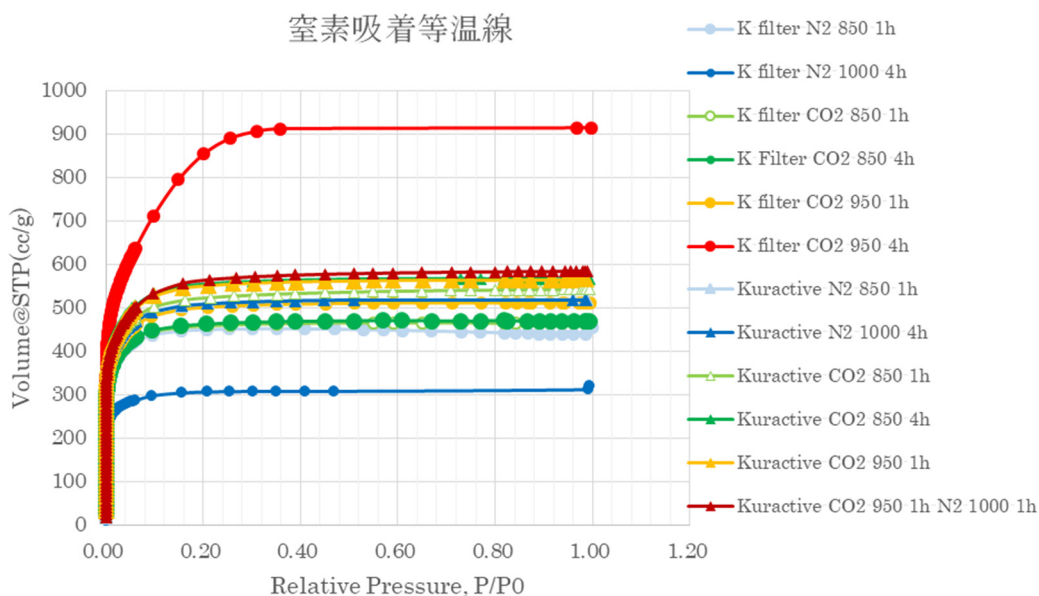


図1. 活性炭素繊維(K-filter および Kuractive)の 77K における窒素吸着等温線 凡例において、N2-850-1h は窒素処理を温度 850°C で 1 時間行ったことを、また CO₂-850-1h は CO₂ 賦活を 850°C で 1 時間行ったことをそれぞれ示す。曲線の形状から、マイクロ孔が多い多孔質材料であることがわかる。

材料は、K-filter と Kuractive を窒素処理あるいは CO₂ 賦活して得られたものである。いずれの炭素材料についても、低相対圧において吸着量が増大する曲線の形状(I型)から、ミクロ孔が多い多孔質材料であることがわかる。本報告においては、**図1**に示されたもののうちの6種類を含む、8種類の炭素材料について電気化学実験およびイオン濃度測定の結果を後の章で示す。そこでは、その8種類の材料について、比表面積、細孔径分布などについてさらに詳細な解析結果を後に示す。

3. 1. 2 モルフォロジー観察

図2に、K-filter と Kuractive の SEM (Scanning electron

microscope) 像を示す。K-filter はフェルト状の不織布であるが、直径 20 マイクロメートルの円柱状の繊維が束になってできた材料である。Kuractive は織布であるが、単繊維の直径は約 10 マイクロメートルであった。低倍率の観察では、両者がランダムなフェルト状であることと、縦横の配向を持つ織布である様子が理解できる。高倍率での観察からは、円柱状の表面に直径が 50 nm を超えるマクロ孔に相当する孔隙とともに、メソ孔に相当する直径 50 nm 以下の細孔も観察でき、多孔質な表面性状であることが確認された。

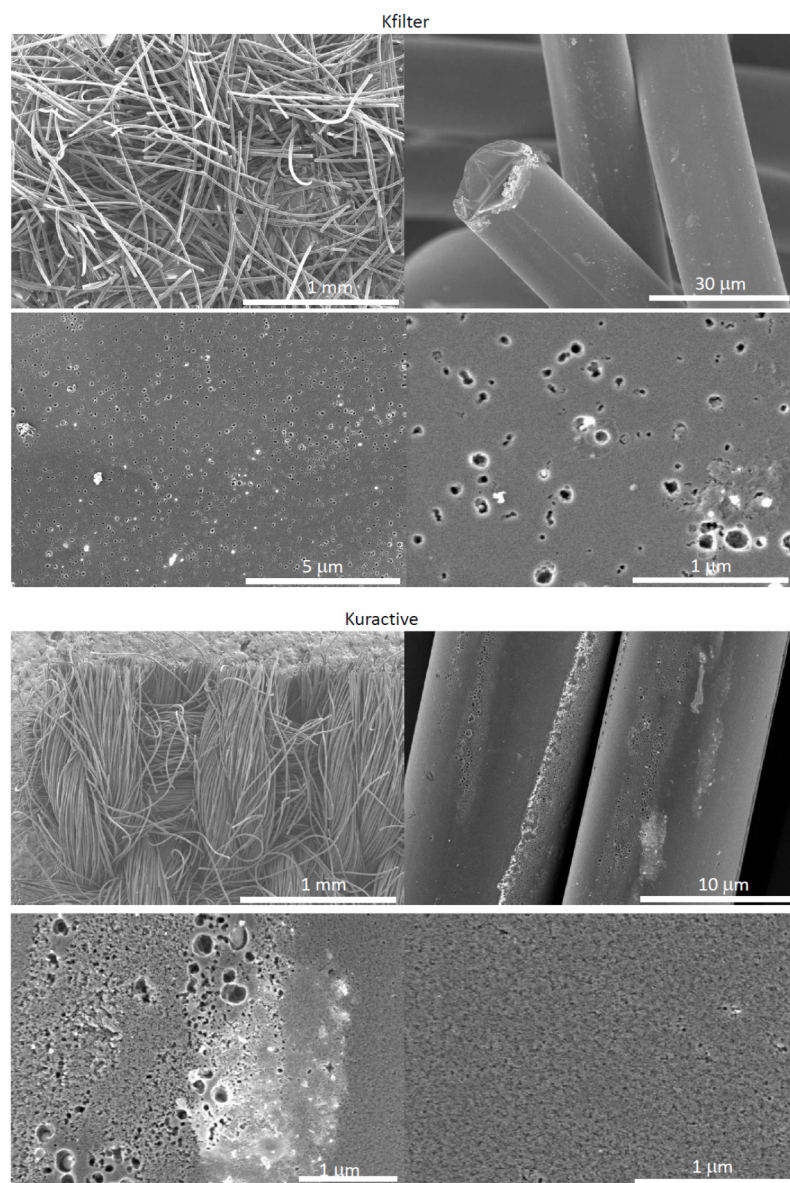


図2. K-filter と Kuractive の SEM 画像

3. 1. 3 ラマン散乱スペクトル

電気化学実験に用いた試料炭素材料のいくつかについて、顕微ラマン散乱スペクトルにより、窒素中での熱処理や CO₂ 賦活による構造変化を検討した。顕微ラマン散乱スペクトルはレニショー社製 In Via システム(×50 対物レンズ)を用い、Ar イオンレーザー(514.5 nm)を試料繊維布から採取した単繊維表面上で約 2 mW の条件で測定した。複数の繊維について測定を行い、同一処理試料についてはスペクトルのばらつきが無いことを確認した。未処理試料のラマンスペクトルを図 3 に示す。

K-filter と Kuractive のいずれにおいても、高温処理(黒鉛化)を受けていない炭素材料に典型的なラマンスペクトルが観察されている。すなわち、炭素六角網面の面外振動(E_{2g} モード)による G-band と、結晶性の乱れや結晶端

面による対称性の破れにより観察される D-band が明瞭に示されており、本研究で行った各処理によって基本的には大きな変化は認められなかった。各処理試料における D/G 強度比を表 1 にまとめる。

表1. 各処理試料における D/G 強度比

	K-filter	Kuractive
raw	1.04	0.97
N2-850-1h	1.05	1.02
CO2-850-4h	1.09	1.06
CO2-950-1h	1.16	1.10
CO2-950-4h	1.24	1.12
N2-1000-4h	1.22	1.14

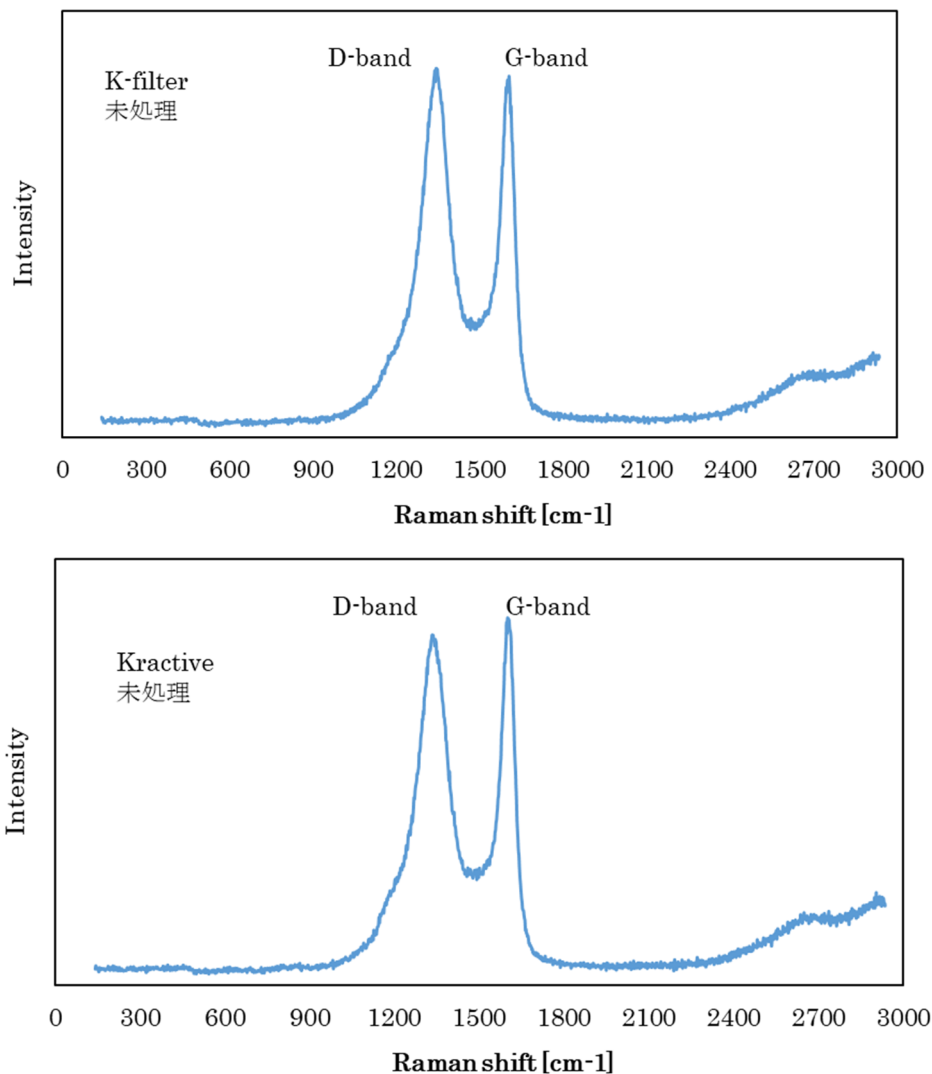


図3. ラマン散乱スペクトル

各処理に対する変化は僅かであるが、処理温度が高い程 D/G 比が増加する傾向がみられる。一般には、D/G 比の大きい方が炭素材料における ab 面内の結晶子サイズが小さい、あるいは結晶性の乱れを多く含むと考えられているが、一方で、異方性を持つ炭素積層の集合組織による影響も知られている。すなわち、表面分析であるラマン散乱の分析視野において、炭素積層端面の露出が大きくなる配向組織で D-band が強調される傾向が知られている。1,000°C前後の熱処理温度の増加に伴って D-band の増大が観察されるケースも知られており、本研究の結果も同様に処理温度が高い程 D/G 比が増大している。ここで用いた活性炭素繊維等の微結晶性の炭素材料に対しては、850-1,000°C付近の熱処理による結晶性変化は透過電子顕微鏡像やX線回折では評価する事が困難であるが、微量の酸素や水素の放出による僅かな構造変化に対応していることが想定される。CO₂-950 処理においては、処理時間の延長によって D/G 比が増大しているが、これは賦活の進行によって結晶子の微小化が進行しているのではないかと考えられる。

3. 2 電気化学実験

電気化学実験において、K-filter および Kuractive を窒素処理あるいは CO₂ 賦活した多孔質炭素材料から、負極には約 1 g、正極にはその約 1.5 倍の重さを切り出して用いた。この比は、水の電位を基準にした場合の水素の還元電位と酸素の酸化電位の非対称性から、最も電気分解が起こりにくいものとして選んだ。電解質水溶液は、1 mM

から 10 mM 程度の LiCl, NaCl, CsCl の水溶液を用いた。本報告では、全濃度を 10 mM とし、LiCl と CsCl を電解質として用いた場合の結果を示す。すなわち、単成分の場合は 10 mM の LiCl の水溶液あるいは 10 mM の CsCl 水溶液を、二成分の場合は LiCl が 5 mM でかつ CsCl が 5 mM の水溶液を用いた。電気化学セルの電解質水溶液の量は約 100 mL とした。サンプルの数は作製した炭素材料の種類と電解質水溶液の種類を掛け合わせたものとなるが、電気化学実験は 100 に近いサンプルについて行った(図 4)。

電気化学セルの正負極間に 0.8 V の定電圧を印可し、電流の変化を計測した。電流の変化がゼロ付近に落ち着くまでの典型的な時間は約 4 時間であった。これは、電流が最大値の 2% まで減少するまでの時間として計算した。4 時間を過ぎたのちも 1 mA 程度の電流が定常的に流れ続けていた。これは漏れ電流と呼ばれるもので、電解質溶液に電圧を印可する際によく見られる現象である。次に正負極間の電圧をゼロにすると、逆向きの電流が流れるが、同じ基準でこれがゼロ付近に落ち着くまでの典型的な時間は約 1 時間であった。ただしこの場合は、1 時間を過ぎると電流はほとんど流れなかった。

電圧を印可した際に電極に蓄積した電荷を計算するため、脱着時の電流を積分して求めた。脱着時の電流を用いたのは、吸着時は漏れ電流の影響が大きいためである。するとその典型的な値は 30 C (クーロン) であった。負極は約 1 g としているから、これは負極 1 g あたりの値である。

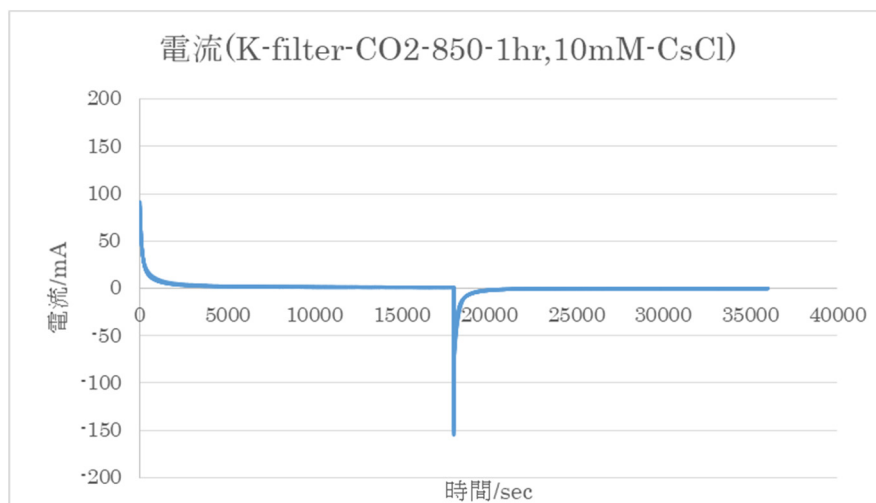


図4. 電圧印可および短絡時の電流 (K-filter を 850°C で 1 時間 CO₂ 賦活したものを電極に用い、電解質には 10 mM の CsCl 水溶液を用いた場合)

蓄電量を元に算出したキャパシタンスは、約 50 F/g であった。これは、典型的な活性炭のキャパシタンスの値であると言える。

3.3 電導度測定およびイオン濃度測定

最後に、イオン濃度と電導度の測定結果について、K-filter および Kuractive について、N2-850-1 hr, N2-850-4 hr, CO2-850-1 hr, CO2-850-4 hr の4つの場合、すなわち合計 8 種類の炭素材料について示す。これらの結果については、上で示した「3. 1」および「3. 2」の結果と合わせて議論することにする。

図 5 は、電気化学セル内に装着した電導度計による、電圧印可前、0.8 V 印可中、短絡後の電導度を、8 種類の炭素材料について表す。Li 単成分電解質 (Li), Cs 単成分電解質 (Cs), Li と Cs の混合電解質 (Li + Cs) が色分け

されている。すべての炭素材料について、電導度は $Cs > Li + Cs > Li$ となっていた。これは、Cs の方が Li よりも電導度が高く、その混合溶液は中間の値を取ることを示し、自然である。これは一般に、Cs は Li よりも水和半径が小さいため溶液中をより移動しやすいためと説明される。電圧印可時は、20%程度電導度が減少するが、これはイオンが電極に吸着して、電解質中のイオン濃度が減少したためと考えられる。10 mM の電解質水溶液が 100 mL あるとき、すべてのイオンが電極に吸着するときには $N_A \times e \times (10 \text{ mM} \times 100 \text{ mL}) \sim 100 \text{ C}$ の分極が起こる計算になる。ここで、 N_A はアボガドロ数、 e は電気素量である。すなわち、濃度が 20%減少すると、 $100 \text{ C} \times 0.2 = 20 \text{ C}$ の電荷に相当するイオンが電極に吸着されることになる。

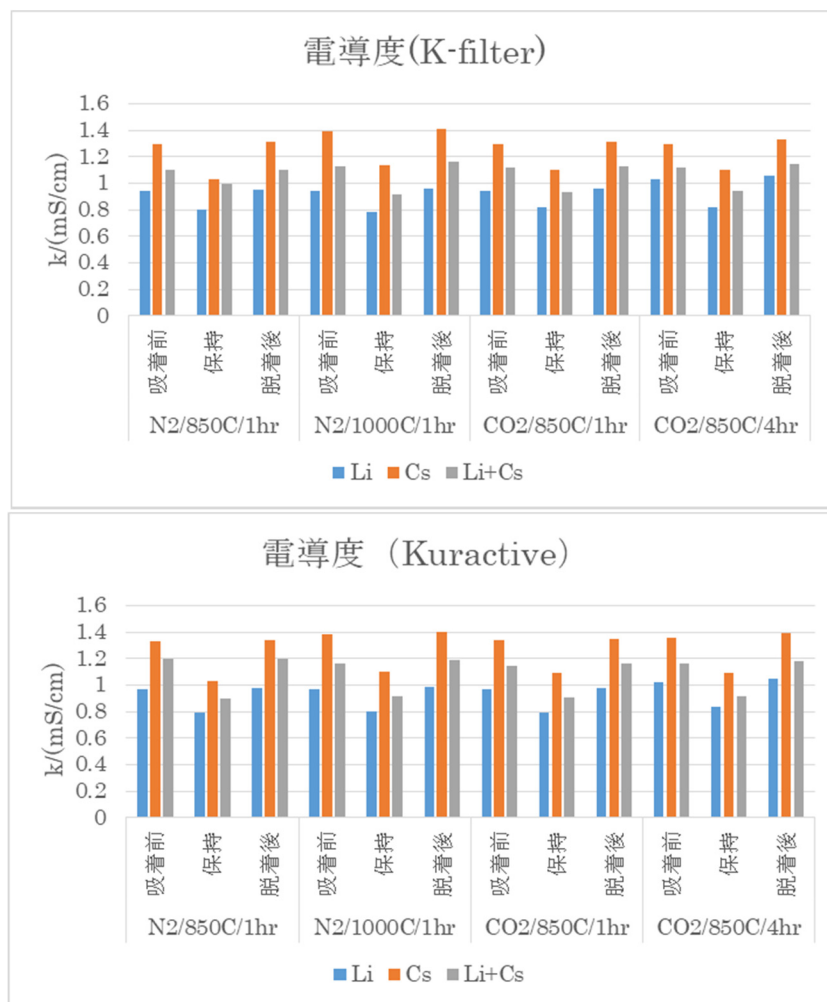


図5. K-filter および Kuractive の導電率の変化 電圧を印可している最中(保持)の導電率が約 20%減少していることがわかる。これは、電解質水溶液中のイオンが電極に吸着されたためと考えられる。凡例で「Li」は LiCl の 10 mM 水溶液、「Cs」は CsCl の 10 mM 水溶液、「Li+Cs」は LiCl が 5 mM で CsCl が 5 mM の水溶液を表す。

電気化学実験において、電圧印可前、電圧印可中、短絡後に約 2 mL の電解質水溶液を採取し、イオン濃度を測定した。その結果から、電圧印可中に電解質水溶液中から減少したイオンの量を、負極 1 g あたりの値に換算したものを、**図 5** に示す。単成分電解質については、0.15 mmol から 0.25 mmol 程度であった。すると吸着されたイオンの量をイオンの電荷量に換算すると、 $N_A \times e \times 0.2 \text{ mmol} \sim 20 \text{ C}$ となり、電導度の測定から得られた値と定性的に一致する。「3. 2」において電流値の積分から求めた蓄電量は 30 C であった。これは電導度やイオン濃度から計算された値よりもやや大きい。この違いは、電極における蓄電が電極に対するカウンターイオン(対イオン)の吸着のみによって起こるのではなく、コイオン(共イオン)の電極近傍からの離脱によっても起こることに因る。コイオンの離脱が正負両電極において起こると、これは電解質水溶液中のイオン濃度を増やす方に働くためである。

次に、イオンの選択的吸着について議論する。**図 6** に電極に電気化学的に吸着したイオンの量を示す。単成分

電解質における Li と Cs の吸着量の違いについては、明確な傾向が見えない。K-filter の「N2/850 C/1 hr」と「N2/1,000 C/1 hr」、Kuractive の「N2/850 C/1 hr」では Cs の吸着量の方が多いが、K-filter の「CO2/850 C/1 hr」、Kuractive の「N2/1,000 C/1hr」と「CO2/850 C/1 hr」では Li の吸着量の方が多い。一方、二成分電解質については、明確な選択性が観測された。8 種類の炭素材料のどれについても、Cs の方が Li よりも吸着量が多い。窒素処理をしたものと CO₂ 賦活したものとの比較においては、以下のことが観測された。Kuractive の場合は、CO₂ 賦活を 1 時間行ったときには選択性は向上し、Cs の吸着量は Li の吸着量の約 3 倍になる。しかし、CO₂ 賦活を 4 時間に延ばすと、やや選択性が落ちる。このとき、全吸着量はやや増加する。K-filter の場合は、CO₂ 賦活を 1 時間行くと、「N2/850 C/1 hr」とはほぼ選択性は変わらないが、「N2/1,000 C/1 hr」と比べると選択性は向上する。CO₂ 賦活を 4 時間にすると、Kuractive の場合と同様にやや選択性が落ちるとともに、全吸着量はやや増加する。

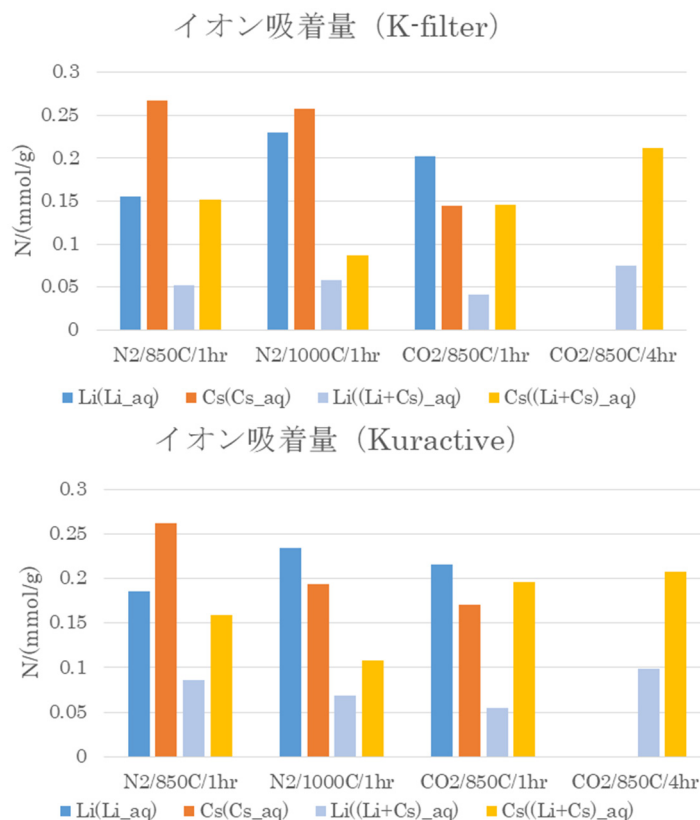


図6. 電極に吸着したイオンの量 イオン濃度測定よりから算出した K-filter および Kuractive の電圧を印可している最中の電解質水溶液中のイオンの減少量を吸着量とした。凡例は**図4**と同様。「CO₂/850 C/4 hr」における単成分電解質のイオン吸着量は未測定のためデータがない。

このような傾向のメカニズムを考えるため、「N2/850 C/1 hr」「CO2/850 C/1 hr」「CO2/850 C/4 hr」の三つについて、窒素吸着測定の結果を詳細に解析した結果を図 7 に示す。表面積の細孔径分布を示す「DFT:dS」の結果より、K-filter と Kuractive の両方について、0.5 nm 付近の細孔が賦活によって増えていることがわかる。一方、「HK method」の結果より、1 nm 付近のやや大きな細孔については、1 時間の CO₂ 賦活に比べて 4 時間の CO₂ 賦活の場合に多くなり、その傾向は Kuractive の方が K-filter よりも顕著である。このことは、1 時間の賦活では選択性に寄与すると考えられる 1 nm 以下の細孔が増えるが、4 時間の賦活では 1 nm 以上のやや大きな細孔が増え、これによって選択性が弱くなることを示唆している。

4. 結論

本研究では、多孔質炭素材料による複数のイオン種を含む電解質水溶液からの電気化学的な選択的吸着について実験的に確認し、そのメカニズムを解明することを目的とした。電極となる炭素材料には、活性炭素繊維の K-filter と Kuractive に窒素処理や CO₂ 賦活をさまざまな温度や処理時間で行ってさまざまな細孔径分布を持つ多孔質炭素材料を作製した。電解質には LiCl と CsCl を用い、電気化学測定、電導度測定、イオン濃度測定などを行い、イオンの選択的吸着について調べた。その結果、今回電極に用いた多孔質炭素材料については、Li と Cs では Cs の方が電極に吸着しやすく、両イオン種を同濃度

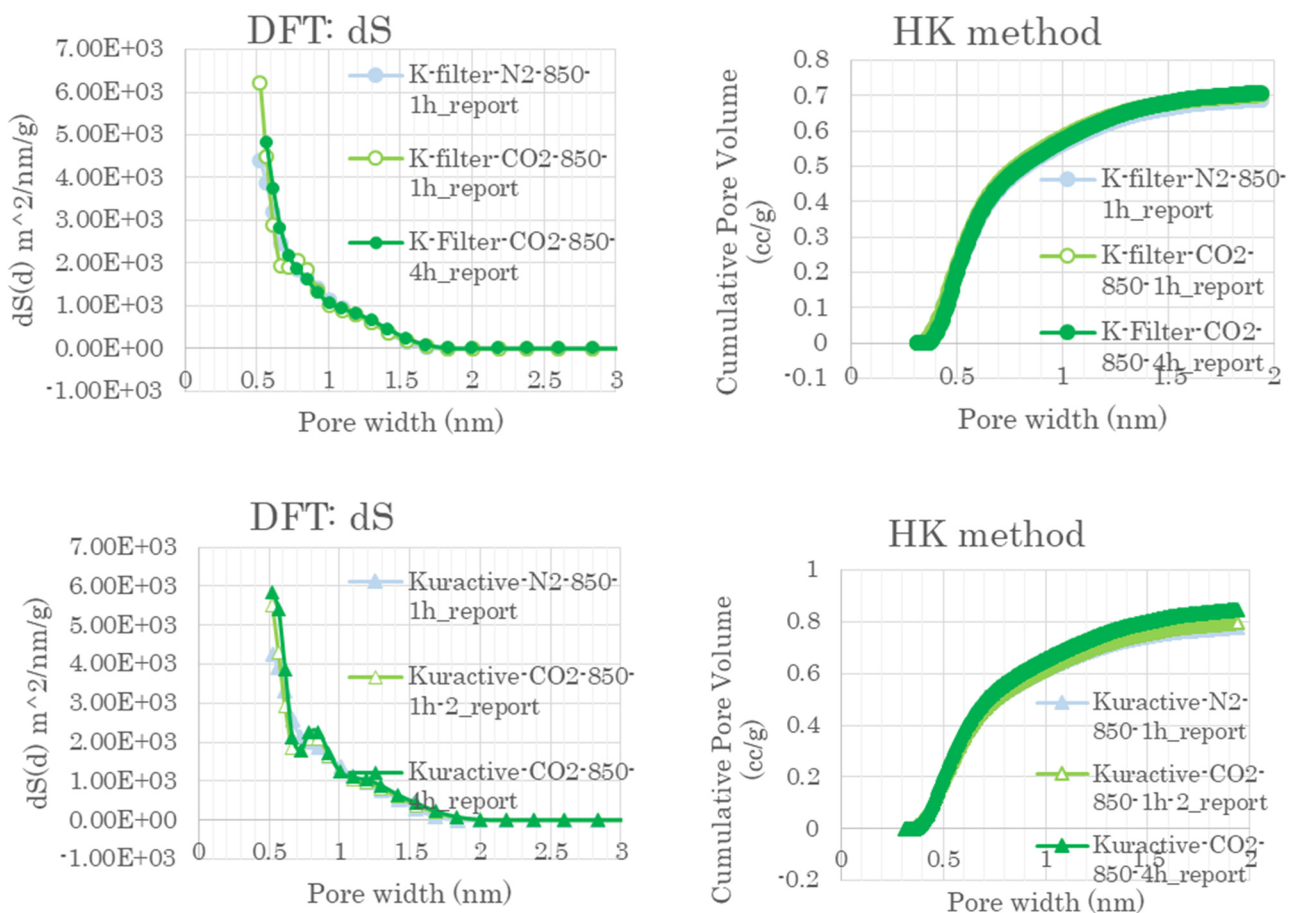


図7. ガス吸着実験の詳細な解析

「DFT:dS」は DFT 法による表面積の細孔径分布を示す。「HK method」は HK 法による体積の細孔径分布を積算したものの。

で含む電解質水溶液からの選択性は、吸着量が約3:1でCsの方が吸着しやすかった。異なる細孔径分布を持つ炭素材料を用いた比較により、この選択性は細孔径分布と相関があることも示唆された。

本研究は電気化学実験を行うサンプルが多く、限られた期間内に予定した全てのサンプルについてイオン濃度の測定などの解析を行うことができなかった。しかし、二つの炭素材料に窒素処理やCO₂賦活を施すことにより、さまざまな細孔径分布を持つ炭素材料が得られており、それは窒素吸着測定の結果からも確認できる。これらについて

も解析を進めることにより、多孔質炭素材料による選択的イオン吸着のメカニズムがより明らかになることと思われる。

5. 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 preservation of resources.

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 years, 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. We have also found schemes to control the concentration of the aqueous solutions so that are prepared is actually the desired value, by avoiding possibility of contamination of ions from sources such as the electrode, the separator, the current collector, or the sample bottles was examined.

This year, we prepared carbon materials that are used as electrodes for the electrochemical adsorption of ions from aqueous electrolytes by modifying activated carbon fibers. We used aqueous solutions containing LiCl and CsCl for studying selective adsorption. Analysis was conducted by using several techniques including electrochemical measurements, conductivity measurements, and ion concentration measurements. We found that, from a binary aqueous solution containing LiCl and CsCl, Cs is selectively adsorbed on the negative electrodes and the adsorbed amount is three times larger than that of Li. By comparing the selectivity for different carbon materials that were used as the electrodes, it was found that there is correlation between the selectivity and the pore size distribution of the carbon material used as the electrode.