

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

九州工業大学工学部

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表 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の間を入れ、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

表 1

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

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

PVDF (PolyVinylidene DeFluoride, 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) の NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone, KPH6963, 和光純薬) 有機溶媒と活性炭粉末を任意の割合で混合し、混練器 (AR-100, THINKY Co.) で混練してスラリーを作製した。活性炭粉末 (AC) として RP-20 (クラレケミカル株式会社), Carboraffin (大阪ガスケミカル株式会社), 竹由来活性炭 (自作) を使用した。このスラリーをドクターブレードフィルムアプリアクター (厚み 0.3 mm) を用いてグラファイトシート (EYGS121810, パナソニック) に塗工した。塗工した試料を乾燥器で 60 °C×12 h 乾燥させた後、0.8 cm×2.5 cm に切り、三極式の電気化学測定用のセルに組み込んだ。対極と集電極に Pt 板, 参照極に Ag/AgCl (+0.199 V vs. NHE) 標準電極を用いた。そのセルを 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 2 h 吸引脱気した後に電気化学測定を行った。測定は CV (Cyclic Voltammetry) 測定と CA (Chrono Amperometry) 測定を行い、作用極の電気化学的挙動と容量を観察した。またキャラクタリゼーションとしては、SEM, EDS, XPS, 吸着等温線の測定を行った。

3. 結果と考察

本研究では活性炭の脱イオン特性を観察するために 3 種類の活性炭を用いて実験を行った。また、その際分かりやすくするために、便宜上 3 種の活性炭を AC1 (Activated Carbon 1) : RP-20, AC2 : Carboraffin, AC3 : Bamboo とした。また、3 種の活性炭はそれらの原料や製造法によってかさ密度や親油性が異なっているためそれぞれ同じ条件では塗布することができず、本研究における塗布の最適条件を模索した。その後それぞれについてのキャラクタリゼーションを取った上で、電気化学測定を行った。

3. 1 実験条件の決定

3. 1. 1 塗布電極の作製

塗布電極は、AC (Activated Carbon) と PVDF 結着剤、

NMP 有機溶媒を混練することで活性炭スラリーを調製し、それをグラファイトシート上に塗布し乾燥させることで作製する。このとき重要となるのが調製した活性炭スラリーが滑らかに塗布できる状態であること、乾燥した活性炭スラリーが基盤であるグラファイトシートに結着していることである。

また、塗布できた活性炭電極についても、電極厚みや活性炭濃度などの性能に関わるパラメータが存在しこれらについても最適条件を見つける必要がある。

まず、在庫として大量にある AC1 (RP-20) で、活性炭濃度と電極厚みの静電容量への寄与を観察した。今回の測定では AC と PVDF と NMP を混ぜ合わせて活性炭スラリーを作製するが、NMP 有機溶媒は乾燥後飛ぶとされているので、AC 濃度は AC と PVDF バインダーを全体とした AC の割合で計算している。つまり AC 濃度は以下の (1.7) 式に従う

$$\text{AC 濃度 (wt.\%)} = \frac{\text{AC}}{\text{PVDF} + \text{AC}} \dots\dots\dots(1.7)$$

またこのとき、CDI 操作に従う必要はないので、電位窓

は-0.2-0.7V、掃引速度 1 mV/s で CV 測定を行い、CV 波形を比べた(図 1)。

これらのグラフから分かるように、活性炭濃度が高くなるほど CV カーブの面積は広がっており、また活性炭濃度ごとの電極厚みの変化による静電容量を観察するための CV カーブを図 2 に示す。

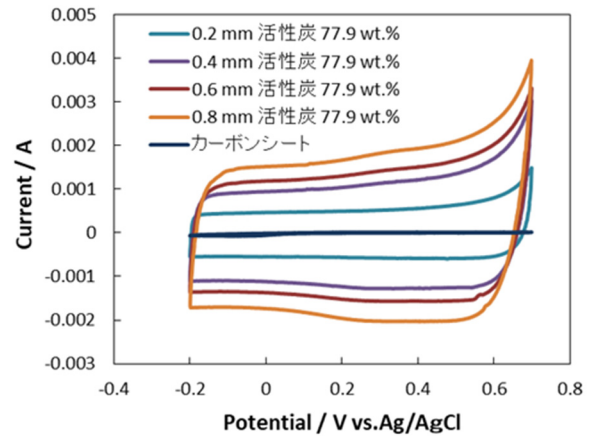
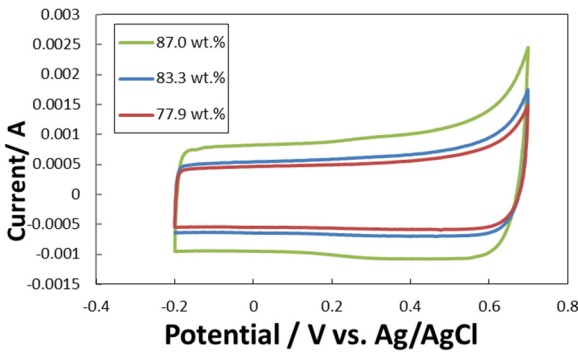
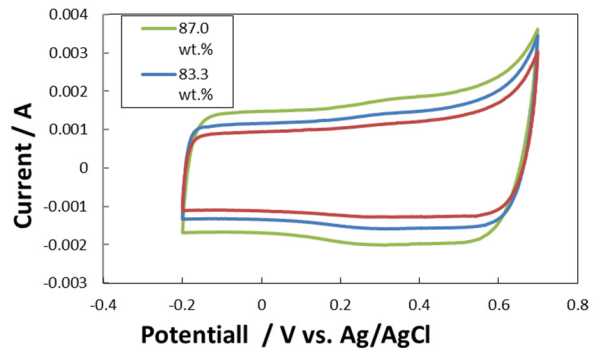


図 2

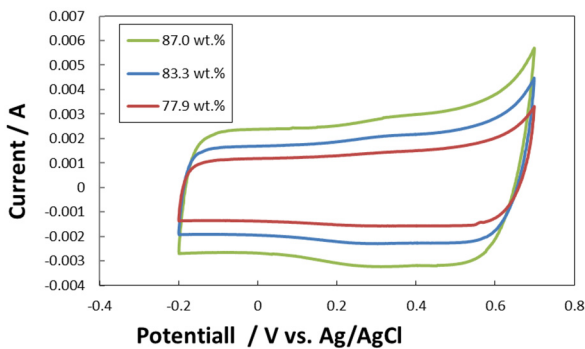
塗布厚み 0.2 mm であるとき



塗布厚み 0.4 mm であるとき



塗布厚み 0.6 mm であるとき



塗布厚み 0.8 mm であるとき

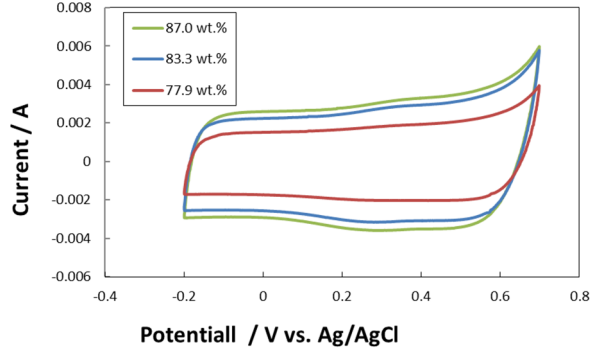


図 1

なお、基板として用いているグラファイトシートの CV 波形を比べることでグラファイトシートの静電容量に対する寄与が小さい事がわかる。また厚みが大きくなるほど静電容量は大きくなっているようにみえるがこのことについては後で考察する。また、この CV 挙動の性質は図 3 に示すように活性炭濃度を大きくしても同じように現れる。

これらをこの電位窓における静電容量を計算し、厚みで割ったもののグラフを図 4 に示す。

先ほどの CV カーブからは、厚みが増大するほど大きな静電容量を示していた様に見えたが、厚み当たりの静電容量 (F/d) で比較してみるとそうではないということが分かった。ちなみに、今回の静電容量は-0.2-0.7V の範囲でのアノード電流の積分値から得た。よって、今後の実験における塗布厚みは容量が大きいため、再現のとれる 0.3 mm で行うことにした。

3. 1. 2 セル条件の決定

3. 1. 2. 1 電極条件の決定

これまでの実験では基板としてグラファイトシートを用い、それをそのまま作用極としていたが、グラファイトシートがやわらかくポテンショスタットとの接続に不向きであることからこれからの実験は、活性炭スラリーを塗布したグラファイトシートを 2.5cm*0.8cm のサイズに切りわけ、それを Pt 板に押し付けることで作用極とした。

セル構造をこの様にしても、活性炭電極がこれまでと同じ性質を示すかを確認するため、今までと同様の実験を行った。

まず、塗布厚みごとの活性炭濃度に対する静電容量を観察する(図 5)。

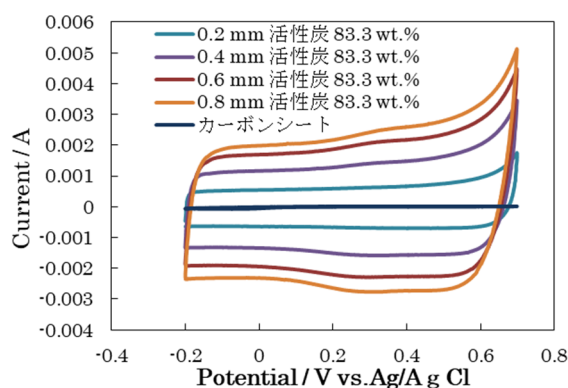
また、活性炭濃度ごとの電極厚みの変化による静電容量を観察するための CV カーブは図 6 のとおりとなり、集電極にグラファイトシートを用いたときと同じ挙動が得られた。

3. 1. 2. 2 電解質条件の決定

海水の塩分濃度はおよそ 3 wt.% である。しかし、本研究では電極近傍の電気化学的挙動を観察するために、高濃度 NaCl 電解質を用いた。

これまでの本研究室における CDI 実験での電解質濃度は 0.1 M のものを用いていたが、本研究では 1 M のものを用いた。この条件の変化による差異を掃引速度ごとの CV 曲線として図 7 に示す。

AC83.3 wt.%



AC 87.0 wt.%

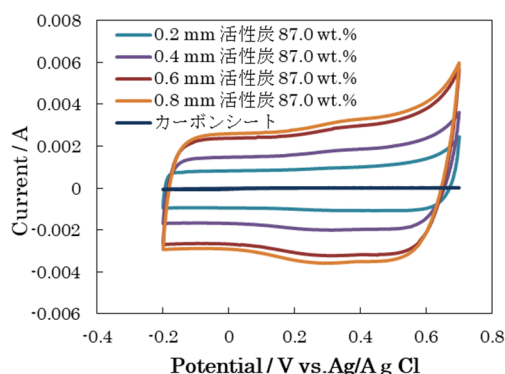


図 3

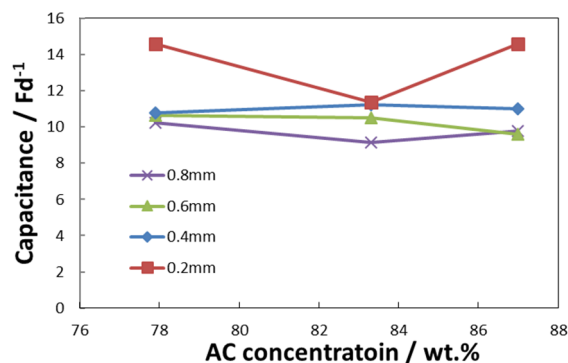
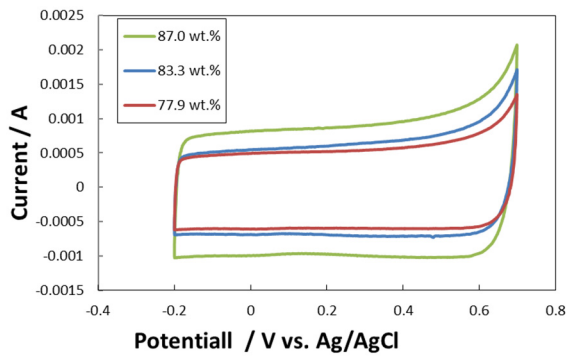


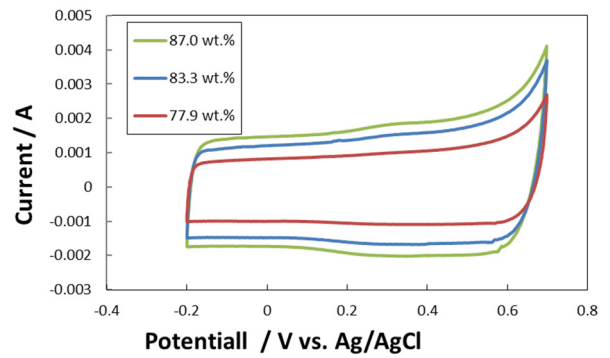
図 4

また、これらを掃引速度ごとに比較したものは図 8 のとおりとなり、低濃度電解質では、特に速い掃引速度では、掃引電位に対する応答電流の観察が困難であることが分かる。更に、基本的に拡散が律速となっているため、バルクでのイオン輸送が不十分であることから電極近傍でのイオン吸着特性を評価するには不向きであることが分かる。よって、これよりの実験では 1 M NaCl 高濃度電解質を用いることにした。

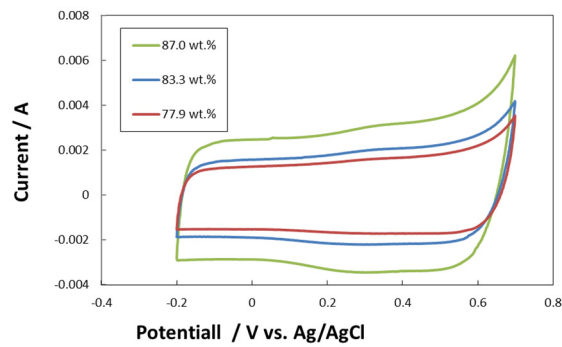
塗布厚み 0.2 mm



塗布厚み 0.4 mm



塗布厚み 0.6 mm



塗布厚み 0.8 mm

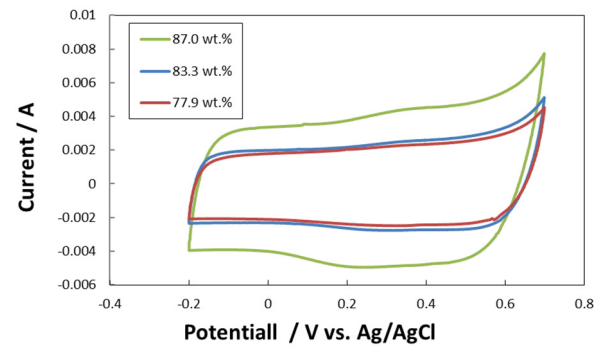
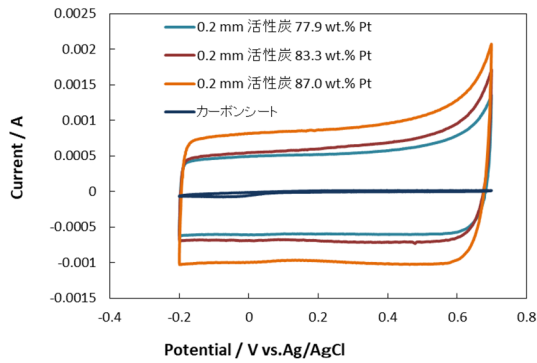
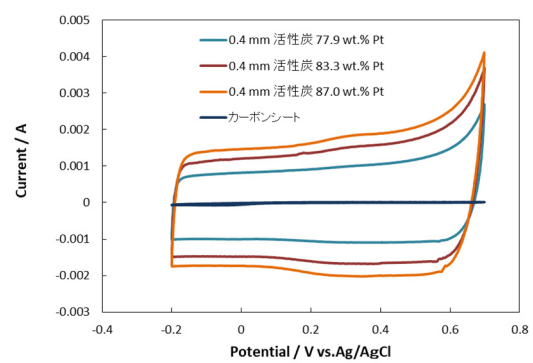


図 5

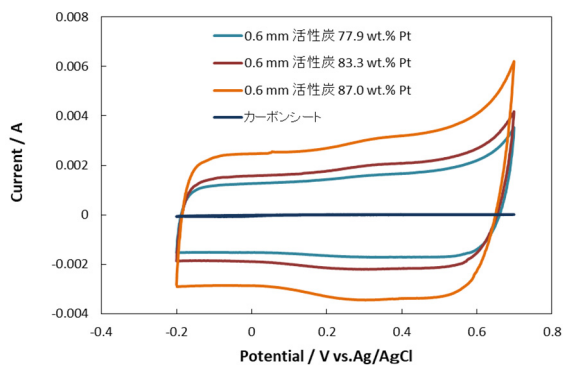
塗布厚み 0.2 mm



塗布厚み 0.4 mm



塗布厚み 0.6 mm



塗布厚み 0.8 mm

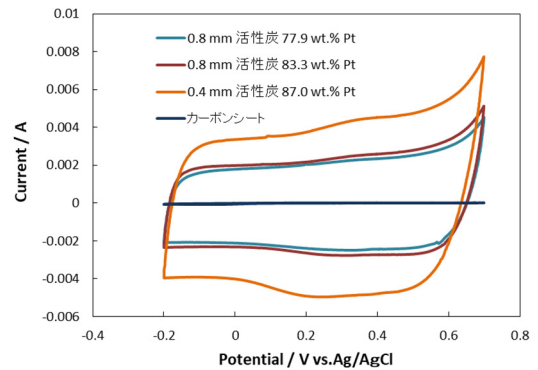
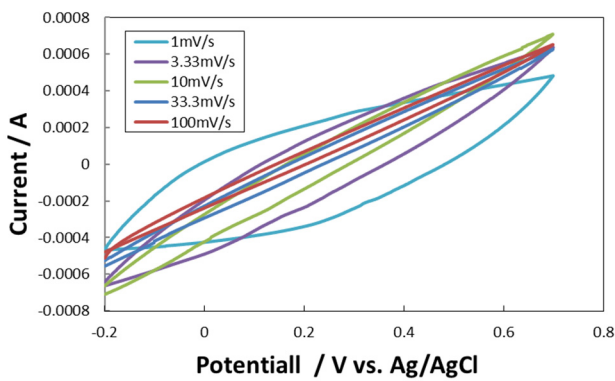


図 6

0.1 M NaCl



1 M NaCl 電解質

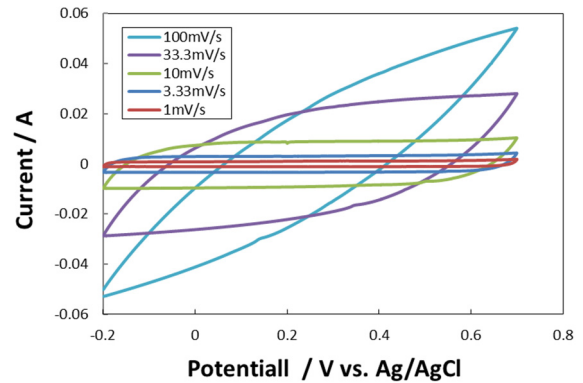
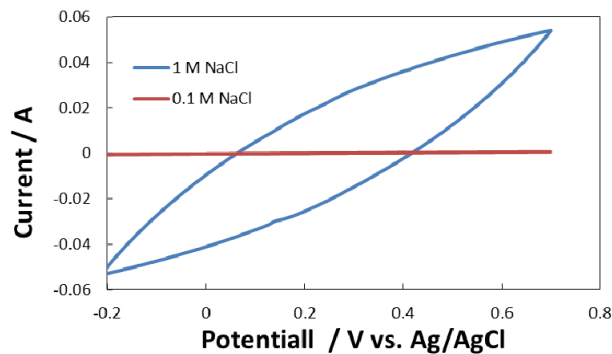


図 7

100 mV/s



1 mV/s

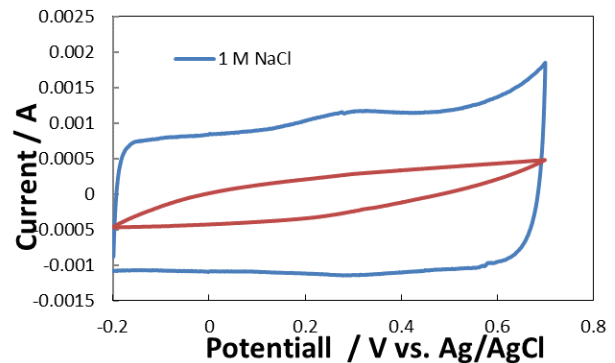


図 8

3. 1. 2. 3 活性炭濃度の決定

また、今回 3 種類の活性炭を用いて実験を行ったが、前述したようにそれぞれの活性炭のかさ密度や、親油性が異なるため全て同じ条件で塗布することは不可能であった。そのときに下に示すような電極表面のヒビや剥離が見られた。ここでは 3 種の活性炭の中では中程度のかさ密度の AC2 (Carboraffin) を例として示した(図 9)。

このように目視で得られた塗布電極の活性炭濃度の最適条件と、それらの結果から得られた全ての活性炭で行うことが出来る実験条件を表 2 に示した。

また、このときの活性炭濃度とは

$$\text{AC濃度 (wt.\%)} = \frac{\text{AC}}{\text{PVDF+AC}}$$

で算出したものである。これは AC と PVDF バインダー、NMP 有機溶媒で作製した活性炭スラリーのうち、NMP 有機溶媒は完全に飛ぶとされているためである。ま

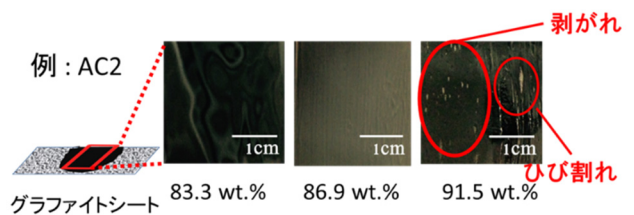


図 9

表 2

	AC濃度(wt.%)	NMP添加量(g)	電極厚み(mm)
AC1	91.5	2.85	0.35
AC2	86.9	7.33	0.3
AC3	83.3	4.81	0.3
実験条件	83.3	-	0.3

た、それぞれの活性炭で最適塗布条件を探した結果、活性炭濃度を 83.3 wt.% で実験を行うことにした。

3. 1. 2. 4 電位窓の決定

本研究では電気二重層の形成原理を利用した脱塩に沿って実験を進めているため、イオン泳動・吸着以外の電流に対する寄与は望ましくない。つまり、電極表面の原子の価数の変化は好ましくないといえる。そこで、化学反応(AC,Pt 板・グラファイトシートの腐食, 水の電気分解等)が生じない電位領域で実験を行う必要がある。

そこで、本セルにおいてファラデー電流が流れない範囲を調べた。

図 10 のグラフは AC1 20 wt.% で電位窓を正負に大きく振ったものである。

これらのグラフから、大きくファラデー電流が流れていない-0.8-0.8 V を今回の測定における電位窓とした。この領域での CV カーブは図 11 のようになった。

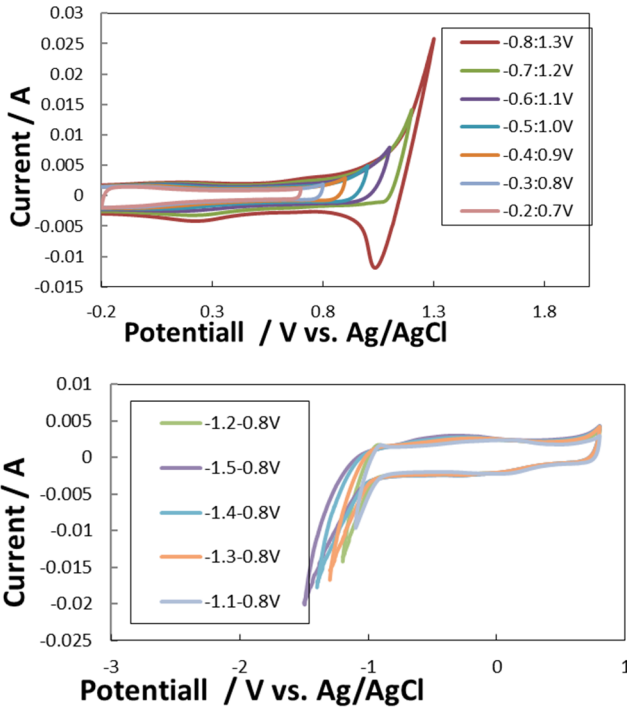


図 10

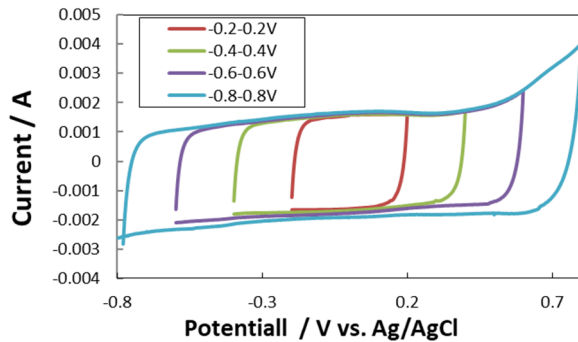
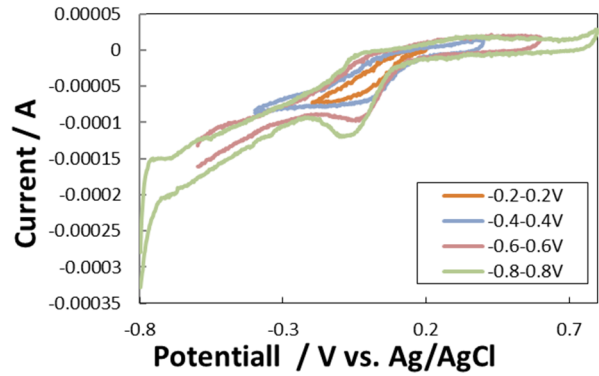


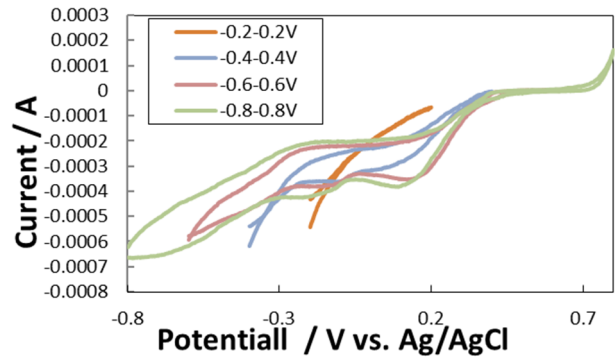
図 11

また、集電極、基板である Pt, グラファイトシートの寄与が小さいことを確認するため図 12.a~b の実験を行った。このグラフより、目的が確認できた。

3 種の活性炭から作製した電極それぞれの XPS スペクトルに N-bind のスペクトルが見られなかったことから文献通りに、NMP 有機溶媒は揮発したと考えて良い(図 13)。



a. 集電極 Pt のみ 電位窓-0.8-0.8 V 掃引速度 1 mV/s の CV 曲線



b. 基板グラファイトシートのみ 電位窓-0.8-0.8 V 掃引速度 1 mV/s の CV 曲線

図 12

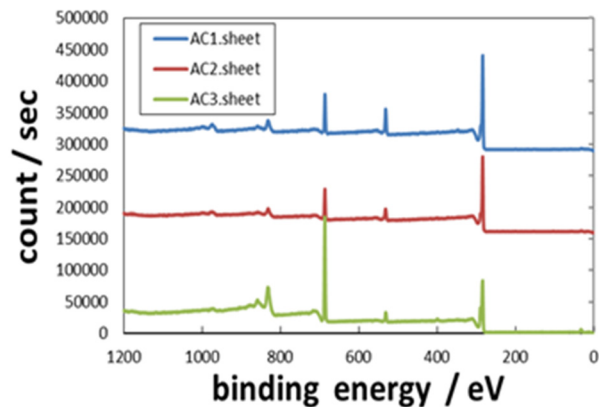


図 13

3. 2 キャラクターゼーション

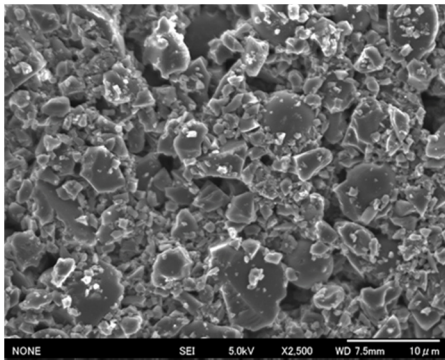
それぞれの活性炭の物性が電気化学的性質にどのような影響を及ぼしているかを確認するために、まず各 AC についてのキャラクターゼーションを行った。

3. 2. 1 SEM, EDS

AC1(RP-20), AC2(Carboraffin), AC3(Bamboo)それぞれの表面と断面の SEM, EDS 画像を図 14, 図 15, 図 16 に示す。

また、それぞれの表面と断面の元素マッピングを行った結果を図 17.1~3 に示した。

表面



断面

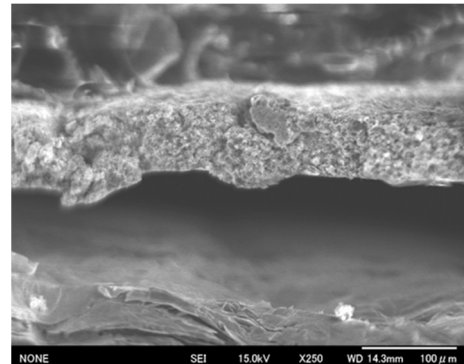
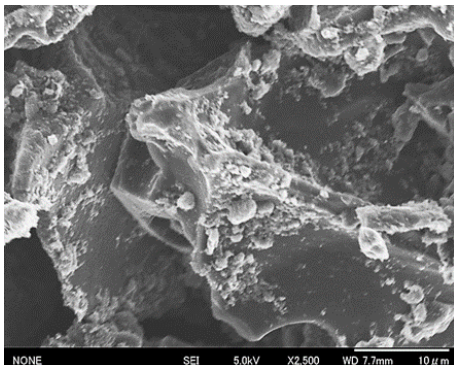


図 14. AC1(RP-20)

表面



断面

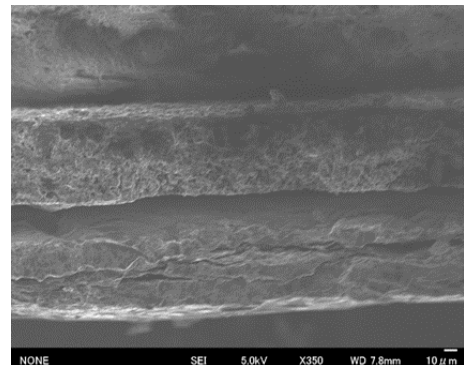
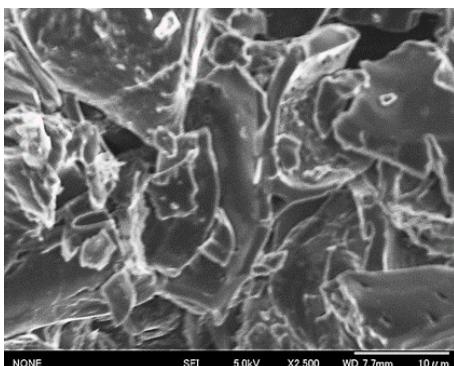


図 15. AC2(Carboraffin)

表面



断面

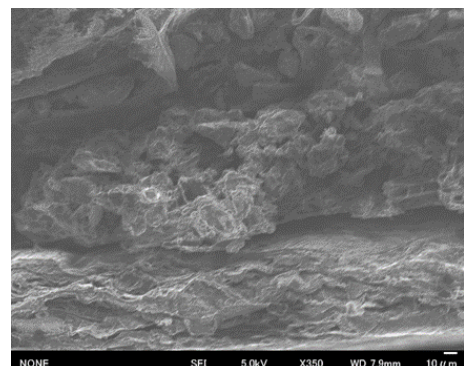
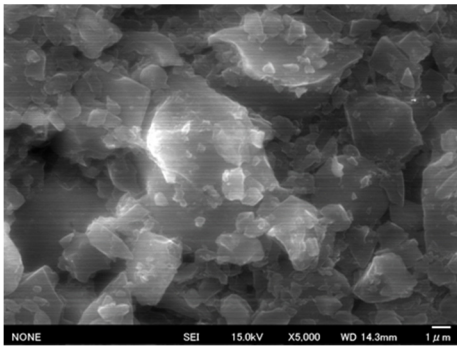
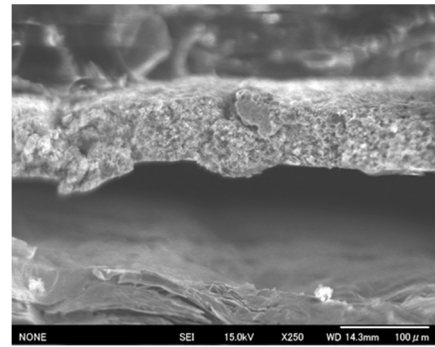


図 16. AC3(Bamboo)

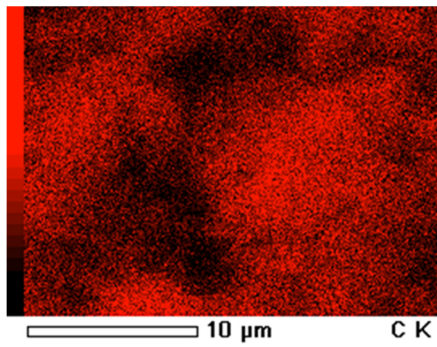
表面



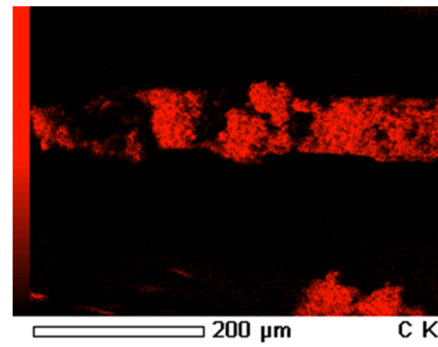
断面



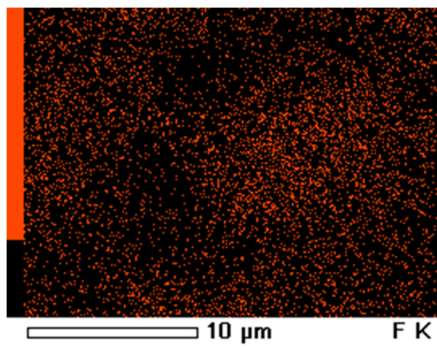
C mapping



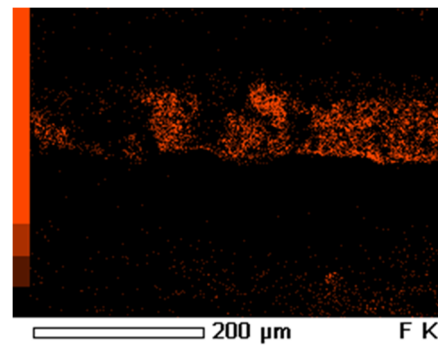
C mapping



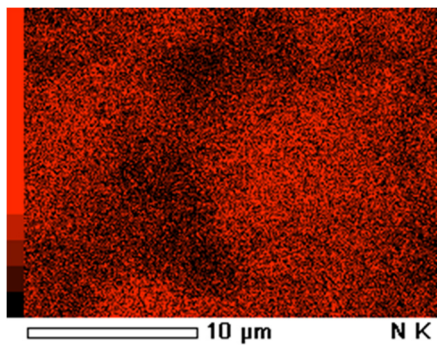
F mapping



F mapping



N mapping



N mapping

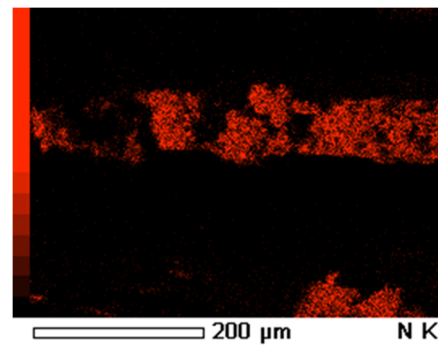
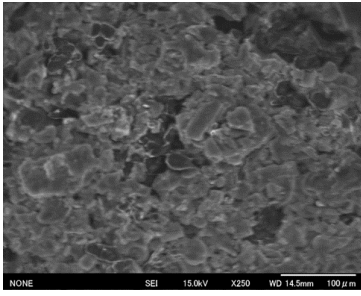
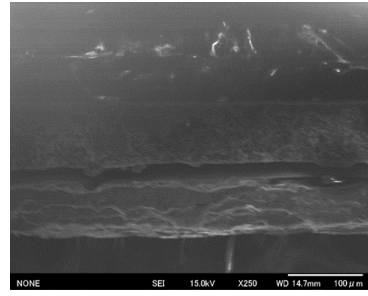


图 17.1. AC1(RP-20)

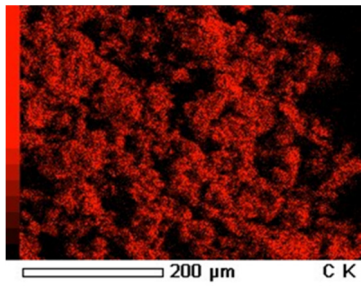
表面



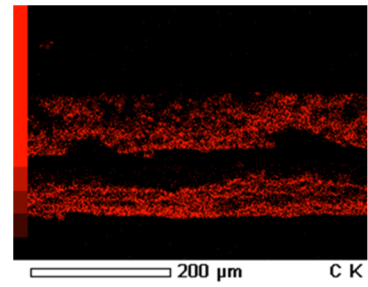
断面



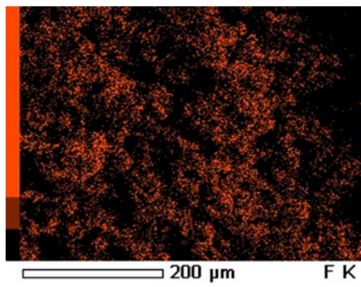
C mapping



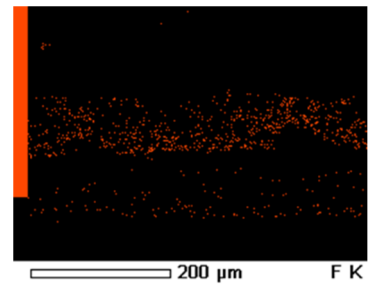
C mapping



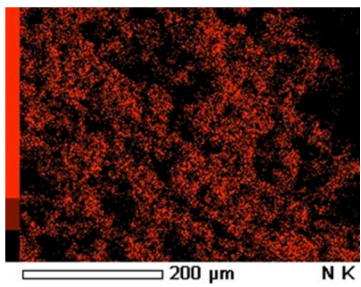
F mapping



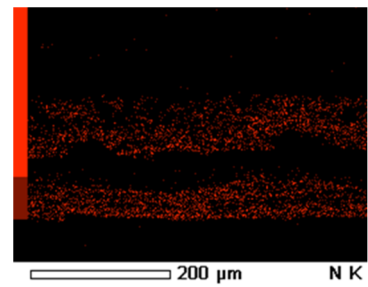
F mapping



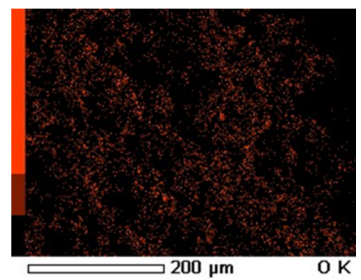
N mapping



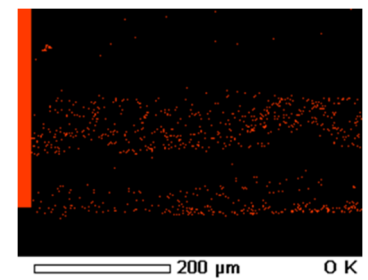
N mapping



O mapping

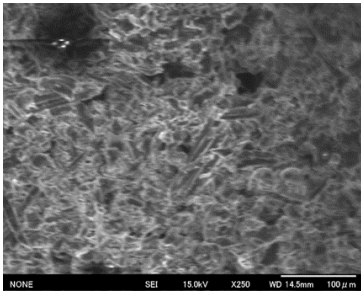


O mapping

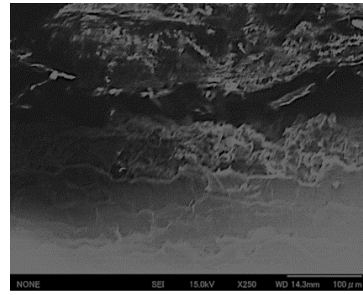


☒ 17.2. AC2(Carboraffin)

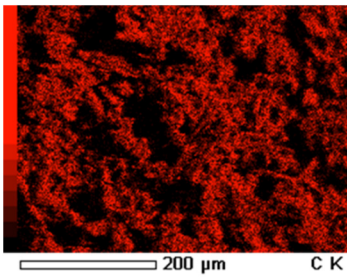
表面



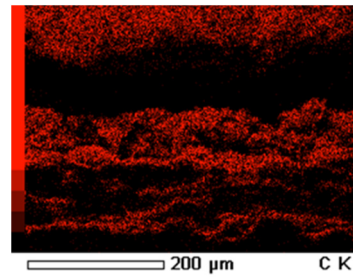
断面



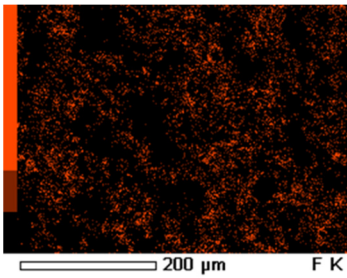
C mapping



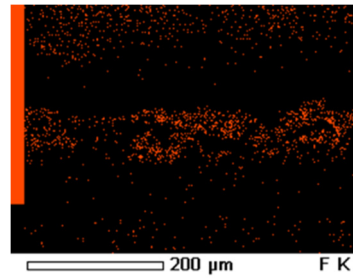
C mapping



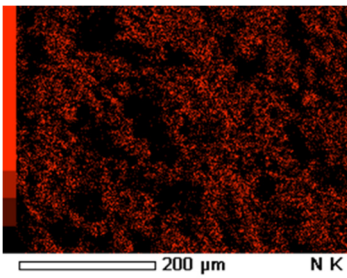
F mapping



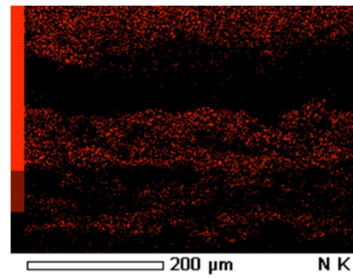
F mapping



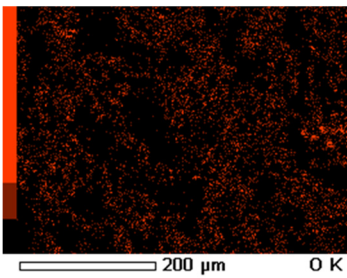
N mapping



N mapping



O mapping



O mapping

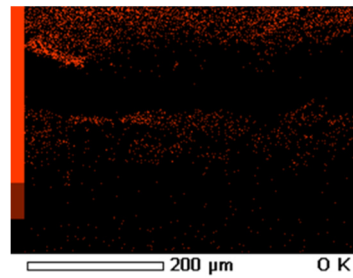


图 17.3. AC3(Bamboo)

まず、最初に、それぞれの表面 SEM 像を見ると、スケールが全て同じであるので活性炭電極表面の粒子径が、 $AC2 > AC3 > AC1$ であることが分かり、またそれぞれの粒子は $AC3, AC1, AC2$ にも順に密であることが分かった。

次に、EDS 像を見ると、PVDF 結着剤のみに含まれているフッ素のマッピングを確認してみると、全ての活性炭について C マッピングと同じ位置に均一に分布していることから、全ての活性炭スラリーは十分に攪拌されていることが分かる。また、それぞれの活性炭の N マッピングも C マッピングと同様の概形をしているが、これは NMP 残存有機溶媒によるものではなく、空気中の窒素を活性炭が物理吸着をしたものであると推測している。その理由のひとつとして、XPS 測定では N 1s 軌道のスペクトルは観察されなかったことが挙げられる。用いている走査電子顕微鏡 FE-SEM (JSM-6700F, 日本電子) の真空度は 10^{-5} Pa スケールであるのに対し、表面分析装置 XPS (AXIS-NOVA, 島津/KRATOS) のそれは 10^{-9} Pa スケールであるため物理吸着していた窒素が脱離したものと考えられる。また、断面 EDS N マッピングで基板であるグラファイトシート上にも N 原子が分布しているが、塗布過程においてグラファイトシート内に均一に NMP 有機溶媒が入り込むことは考えられないため観察する被写体付近の空気中の窒素が捕らえられたと推測できる。さらに、残留 NMP が見られるとしたら、NMP 有機溶媒の窒素原子はピロリドン型であり、N の孤立電子対による擬似静電容量が CV 曲線上に現れるため NMP はやはり残留していないと推測される。

3. 2. 2 親水性

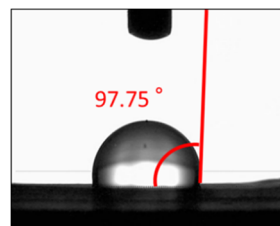
活性炭電極の濡れ性は細孔内に電解液がどれだけ浸透できるかの尺度になるため静電容量に関わる指標として用いられる。ここで、それぞれの活性炭電極の濡れ性を確認するため接触角測定を行った (図 18)。これらのデータから活性炭電極の濡れ性は $AC1 > AC2 > AC3$ であると推測される。

3. 2. 3 含有元素, 官能基

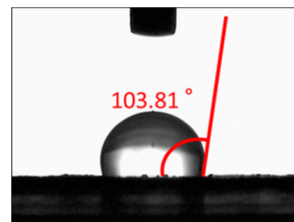
電極表面に存在する元素, 官能基は電極表面や電極内部の活性炭粒子間の極性, 導電性等に影響するため、電極に含まれるこれらの役割は非常に大きい。よって、3種の活性炭についての XPS, IR スペクトルを観察した (図 19)。

IR スペクトルから、存在する官能基の種類の出

AC1 (RP-20)



AC2 (Carboraffin)



AC3 (Bamboo)

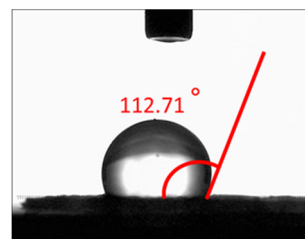
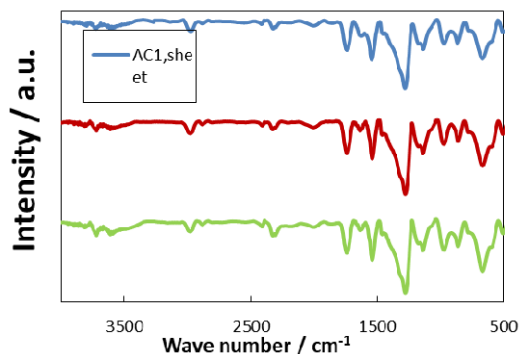


図 18

作製した活性炭電極の FT-IR スペクトル



作製した活性炭電極の XPS スペクトル

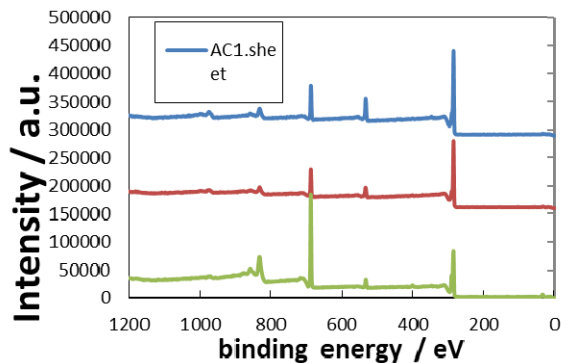


図 19

来なかったが、すくなくとも 3 種の活性炭に含まれる官能基の種類が同じであるということが分かった。

XPS-wide scan スペクトルから、右から順に C 1s 軌道, O 1s 軌道, F 1s 軌道, F KLL, O KLL であり, 含まれる元素はほぼ C, O, F であることが分かった。また, F 1s スペクトルのピーク強度が C 1s スペクトルのものよりも大きく出ているように見えるが, これは C 1s スペクトルの F 1s スペクトルに対するピーク相対強度が 0.33 と設定されているためである。

3. 2. 4 吸着等温線

3. 2. 4. 1 吸着等温線

それぞれの吸着等温線は図 20 のようになった。

3. 2. 4. 2 DFT-細孔分布

前節で描いた吸着等温線から DFT 法により細孔分布図を得た(図 21)。

この細孔分布図を見ると, AC1,3 は 2 nm 以下の非常に小さなマイクロ孔のみを保有していることに対して, AC2 はマイクロ孔と 2-6 nm 程度の大きさのメソ孔を保有していることが分かる。

3. 2. 4. 3 BET-比表面積

3. 2. 4. 1 節の吸着等温線から, BET 法により得た比表面積は表 3 の様であった。

3. 2. 5 キャラクターゼーション

本章で得たキャラクターゼーションを表 4 にまとめた。その結果, 今回準備した 3 種類の活性炭の静電容量は細孔分布による寄与が最も大きく他の活性炭ごとの

物性の違いは無視できると推測できる。

3. 3 電気化学測定

3. 3.1 CV 測定

まず, それぞれの活性炭の電極としての性質を確認するために, 3.2 節で決定した -0.8-0.8V の電位窓でサイクリックボルタンメトリ測定を行った(図 22)。

表 3

	BET比表面積 / m^2g^{-1}
AC1	1210.9
AC2	1317.5
AC3	1198.8

表 4

● キャラクターゼーションまとめ

- SEM, EDS; バインダーが均一に分布
細孔径: AC2 > AC3 > AC1
- XPS, IR; 含有元素, 官能基が同じ
- 吸着等温線; 比表面積に差異は見られない
細孔分布 ← 差異が見られる
(AC1: 1210 m^2/g , ミクロ孔
AC2: 1317 m^2/g , ミクロ孔・メソ孔
AC3: 1198 m^2/g , ミクロ孔)
- 接触角測定; 親水性: AC1 \approx AC2 \approx AC3

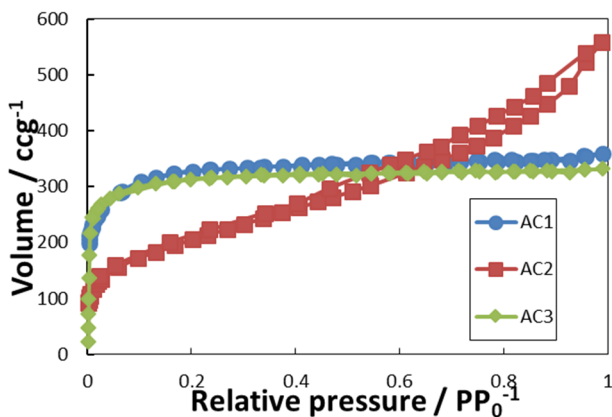


図 20

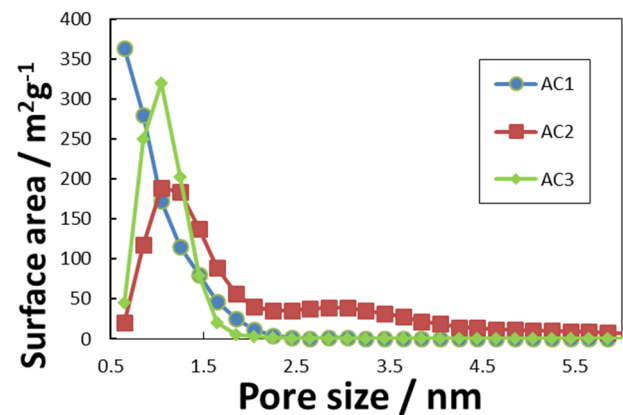


図 21

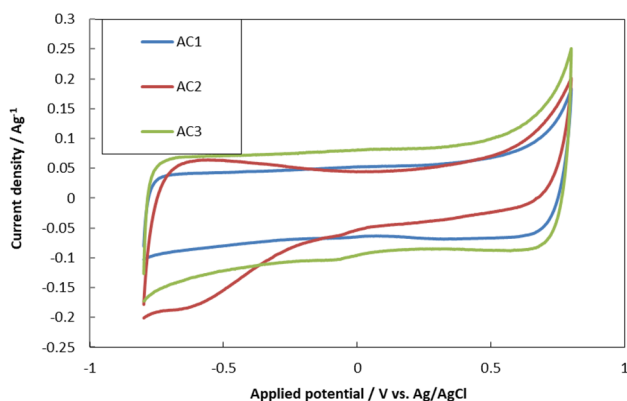


図 22

ここで、アノード電流を積分することで得られる静電容量は以下の様になった。

- AC1 ; 58.93 Fg⁻¹
- AC2 ; 50.80 Fg⁻¹
- AC3 ; 90.18 Fg⁻¹

また、電解質に用いている 1 M Na⁺, Cl⁻イオンについて、水和イオン半径は表 5 の様である。

ここで、それぞれの水和イオン直径は 0.72 nm, 0.66 nm でありこれより少し大きな細孔(活性炭の濡れ性や細孔構造の煩雑さや、細胞壁のポテンシャルから)の比表面積は下の細孔分布図から AC3 > AC1 > AC2 となっており、これが静電容量の大きさの順と等しいことから、この付近の大きさの細孔をより多く持つ活性炭の方が大きな静電容量を示す可能性があるかと推測できる。

3. 3. 2 CA 測定

3. 3. 1 節の CV 曲線の AC2 の概形のみが他と異なっていたことから CA 測定を行うことで、定電位測定時の電流挙動を観察した。ここで、比表面積の大きい活性炭電極の定電位測定時の電気二重層形成にともなう電流挙動を AC1 に±0.4V をステップ状で印加したときのものを例として示す(図 23)。

このグラフは、実験操作としてセルに印加した(正確には、参照極を基準として作用極に対して印加した)電位の時間に対する変位を示している。

そのステップ状の印加電位に対する応答電流を示したものが図 24 のグラフである。

これを、0.4V 印加時の電流値を拡大したものが図 25 のグラフである。

表 5

	Na ⁺	Cl ⁻
イオン半径(Å)	0.97	1.81
水和イオン半径(Å)	3.60	3.30
水和数(個)	4-5	1
輸率λ	0.396	0.604

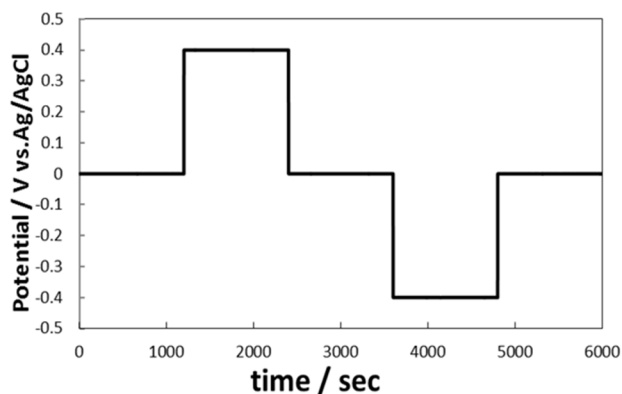


図 23

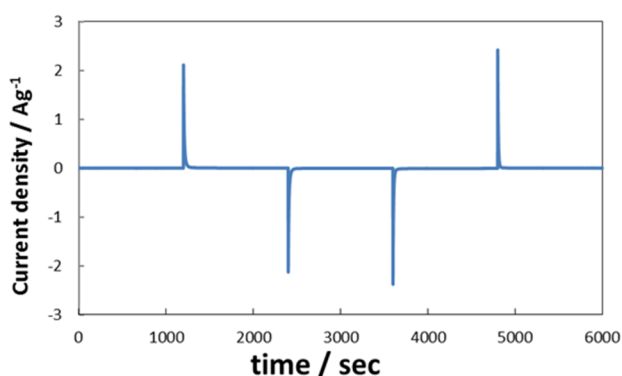


図 24

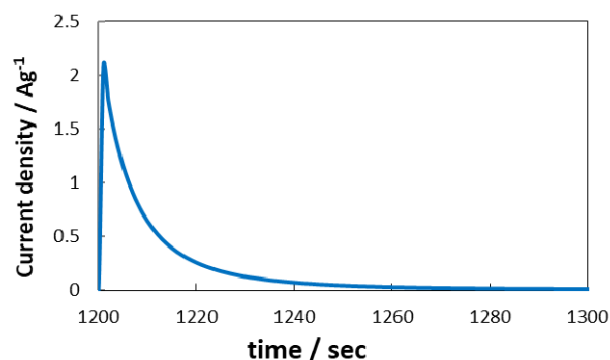


図 25

このように 50 sec ほどかけて充電電流が流れ、これを積分することでも定電位測定時の静電容量を算出できる。

また、図 26 のように先ほどの出力データに番号を振ると、マル1で正のステップ電位を印加し、電極表面がマイナスチャージされ電解質中のカチオン(Na^+)が吸着される。

次に、マル2で印加していた 0.4V をなくすことで吸着していたカチオンが脱離し、その際に逆向きの電流が流れる。

同様に、-0.4V を印加することで、マル 1' で Cl^- の吸着過程、マル 2' で Cl^- の脱離過程が見られる。

ここで、それぞれの活性炭について定電位測定を図 27 のようにバイアスを様々に変化させながら行った。

その際に得られた応答電流のデータを図 28 に示す。

これから得られた、 Na^+ 、 Cl^- イオンの吸着過程に流れた電流の大きさ(=絶対値)を比較したものを図 29 のグラフに示した。

また、AC1, 3 は、正負同じ大きさのバイアスを掛けても流れる電流値の大きさに違いは見られないが、AC2 では、赤マルで示したように同じ大きさのバイアスを掛けても、印加電位が正と負とで異なっていたとき、流れた電流値の大きさに差があった。

これは先ほどの細孔分布図より、AC2 のみが少し大きめのメソ孔を有していたためであると考えられる。

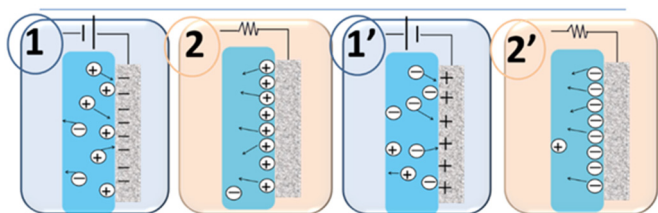
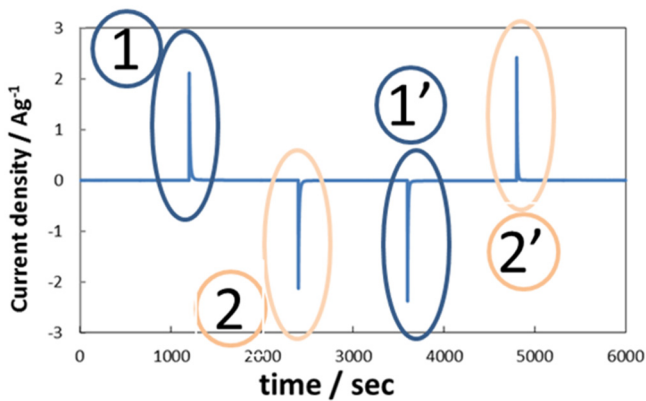


図 26

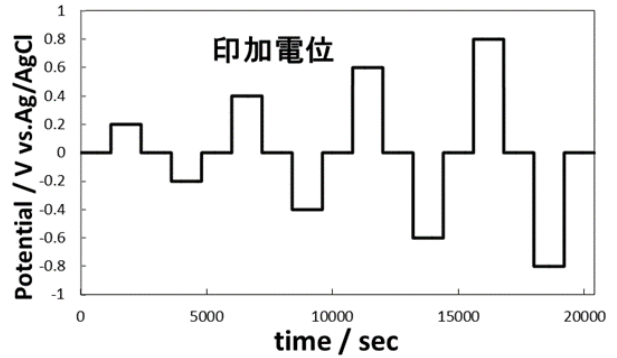
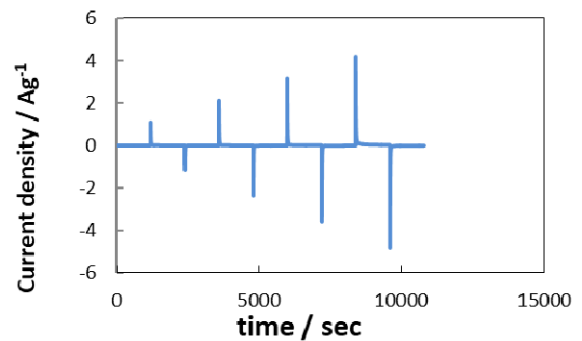
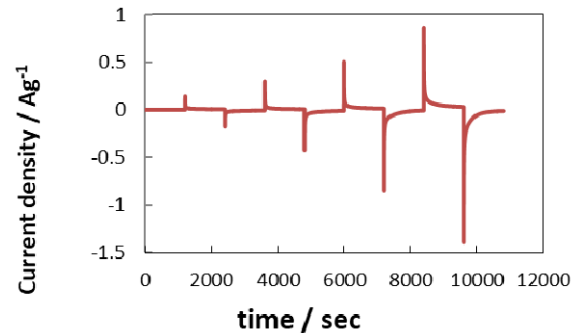


図 27

AC1 (RP-20)



AC2 (Carboraffin)



AC3 (Bamboo)

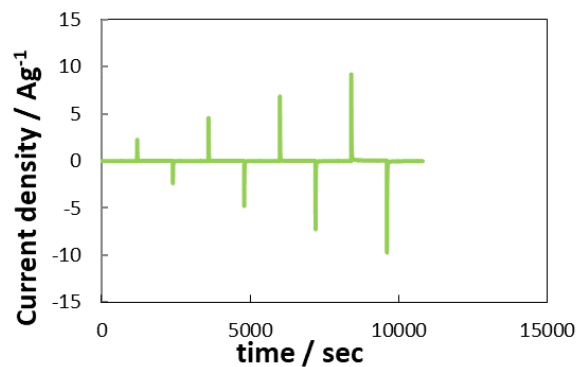
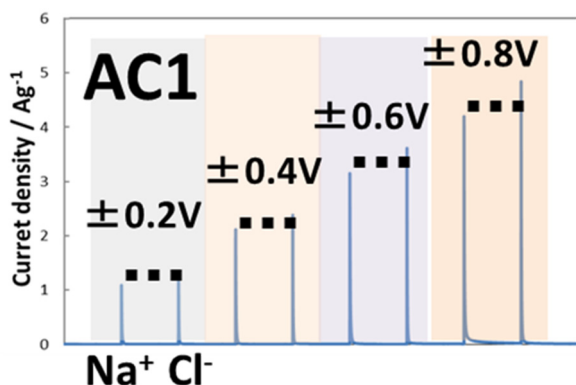
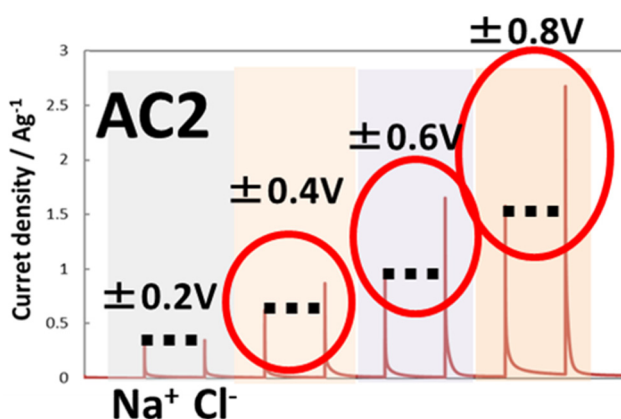


図 28

AC1(RP-20)



AC2(Carboraffin)



AC3(Bamboo)

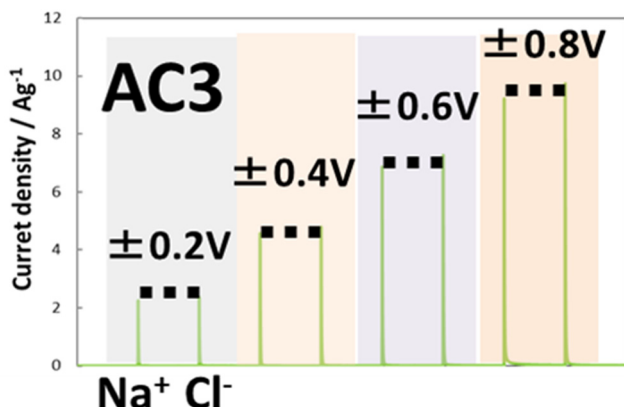


図 29

イオンの移動度を考えると、1M NaCl 電解質において全体に対する Na^+ のイオン輸率は 39.6% である。そのため、

本来であるならば正電位を印加したときに流れる電流値の大きさよりも、負電位を印加したときのものの方が大きくなるはずである。しかしながら、そのような結果になったのは C2 のみであり、これは AC1,3 の持つ細孔系が 2 nm 以下と非常に小さいものしかないため、流体がバルクラシスを失った結果であると考えられる。

3. 3. 3 吸着-脱離特性

それぞれの活性炭に様々なバイアスの電位を印加することで流れる充電電流を積分することで得た、定電位測定時の静電容量を示した表とその散布図を図 30 に示した。

これらのグラフから、活性炭の種類によって吸着時と脱離時の電流値が大きく異なっている点が多くあることに気づく。また、その特性として電位のバイアスが大きいほど吸着イオン量よりも脱離イオン量のほうが多い、つまり、吸着したまま同じ偏りの逆電位を印加しても脱離しないイオンが存在する。もちろんこれは、流れた電流値がイオン吸着によるものだけであると仮定したときのはなしであり、先ほどのイオン輸率の話も絡んでくることは安易に想像できる。しかしながら、これがイオン吸着のみによるものであるとしたとき、細孔の特異吸着を考えると細孔のポテンシャル場について議論できる。

負電位を印加したときの、移動した吸着イオン、脱離イオン数が大きく異なることはすねての活性炭についていえる。負電位を印加するとき電極表面はプラスチャージされるため、 Cl^- イオンの吸着、脱離を考えればよい。さらに詳しく考えると、 Cl^- イオンの吸着時は、 Cl^- イオンの吸着、 Na^+ イオンの脱離が同時に起こり、 Cl^- イオンの脱離時は、 Cl^- イオンの脱離、 Na^+ イオンの吸着が同時に起こる。どちらの事象がより深く流れる電流値に起因しているかは分からないが、これが正の電位を印加したときには大きく見られない挙動であること、吸着量と脱離量の差が線形に上昇していることを考えると、 Cl^- の特異吸着が起こっている可能性が高いと推測される。

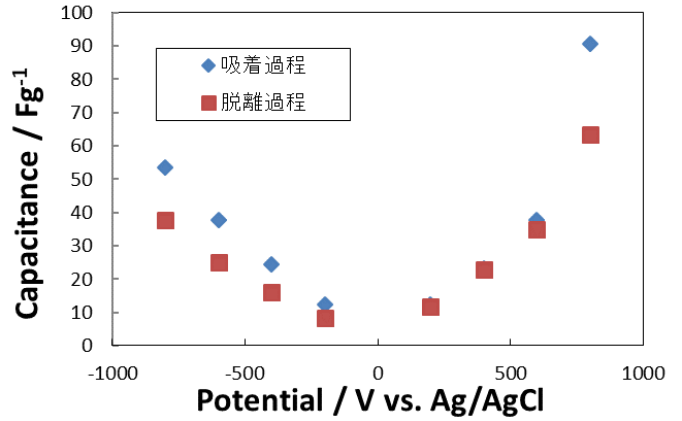
3. 3. 4 電極の物理化学的強度

CDI 操作を行う上で、数回の電位印加で壊れてしまう様では致命的な問題となりうる。そこで実際の脱塩操作に最も近い定電位測定(クロノアンペロメトリ)測定を繰り返し行うことで電極の強度を調べるとともに、3. 3. 3 節で述べた吸着-脱離特性も観察した。

AC1 (RP-20)

	200	-200	400	-400	600	-600	800	-800 mV
C/g	12.34834	-12.5151	23.25848	-24.3745	37.65669	-37.6322	90.77637	-53.5647
C'/g	-11.7169	8.201659	-23.0436	15.99707	-35.1012	24.92458	-63.3387	37.76625
abs(C/g)	12.34834	12.51508	23.25848	24.37451	37.65669	37.63215	90.77637	53.56474
abs(C'/g)	11.71692	8.201659	23.04362	15.99707	35.10117	24.92458	63.33868	37.76625

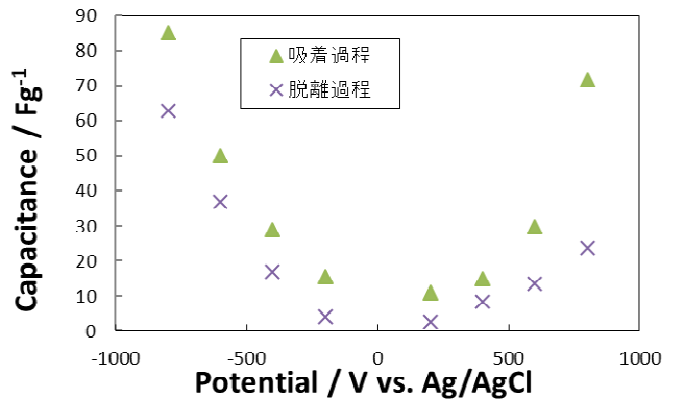
散布図



AC2 (carboraffin)

	200	-200	400	-400	600	-600	800	-800 mV
C/g	10.9415	-15.6516	15.04199	-29.0797	29.7304	-50.0236	71.8848	-85.2164
C'/g	-2.74869	4.101616	-8.3226	16.86513	-13.5724	37.08636	-23.749	62.99925
abs(C/g)	10.9415	15.65161	15.04199	29.0797	29.7304	50.02364	71.8848	85.21644
abs(C'/g)	2.748694	4.101616	8.322601	16.86513	13.5724	37.08636	23.74899	62.99925

散布図



AC3 (Bamboo)

	200	-200	400	-400	600	-600	800	-800 mV
C/g	20.48096	-25.0277	35.34551	-46.8253	56.70058	-73.0012	128.7338	-107.242
C'/g	-15.0454	16.66238	-29.8666	34.42895	-46.1458	52.90416	-81.398	76.57638
abs(C/g)	20.48096	25.02775	35.34551	46.82526	56.70058	73.00117	128.7338	107.2417
abs(C'/g)	15.0454	16.66238	29.86663	34.42895	46.14583	52.90416	81.39799	76.57638

散布図

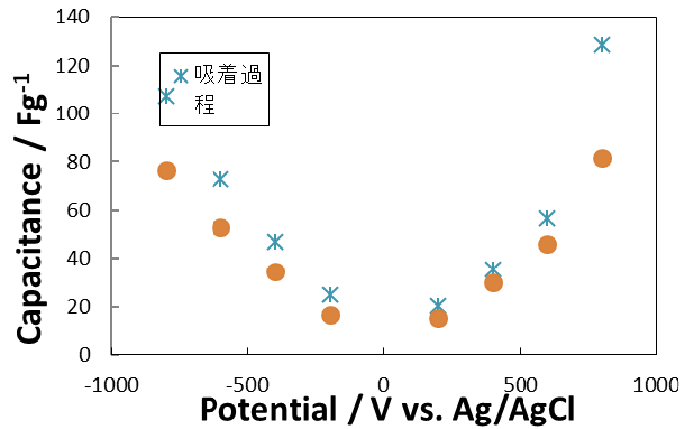


図 30

それぞれの活性炭電極について、**図 31** に示したように様々な電位をステップで印加した。その応答電流は**図 32** のとおりであった。

吸着過程、脱離過程ともに、最初のスパイクの挙動が他のものとことなっているが、これは初期電位を rest ポテンシヤルで一定時間保持しているためである。また、AC2 のみが負電位印加時の電流値がかなり大きな値を示しているが、これは先ほど述べたバルクからのイオン輸率の問題であると推測する。

このデータで注目すべきことは、印加電位の ON/OFF を繰り返し、計 40 回行ってもほぼ一定値を取ることが出来ることである。また、繰り返し電位印加を行ううちの最初の 3 スパイク程度は応答電流値が徐々に小さくなっていることにも注目しなければならない。これは、先ほど議論していた特異吸着によるためであると考えられ、その後の電位印加では、ほぼ一定値を取っていることから、スムーズに吸着-脱離を繰り返し行うことができ、更にある程度の耐久性の保障をしている。

参考文献

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

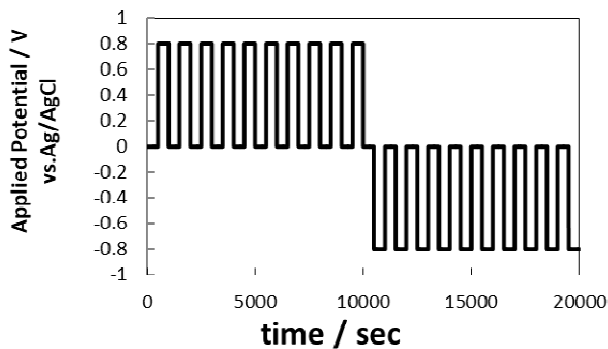
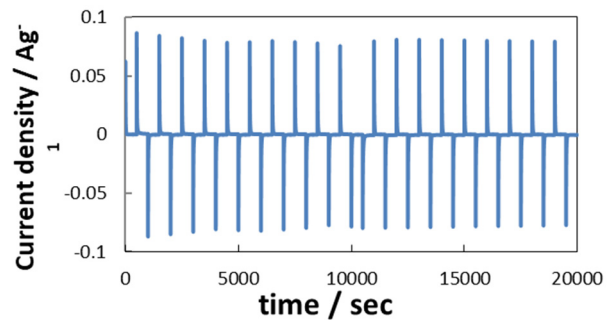
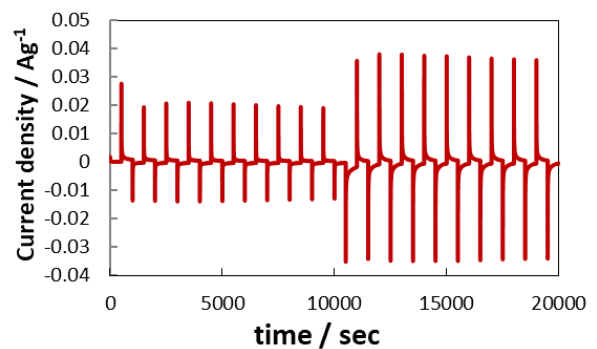


図 31

AC1 (RP-20)



AC2 (carboraffin)



AC3 (Bamboo)

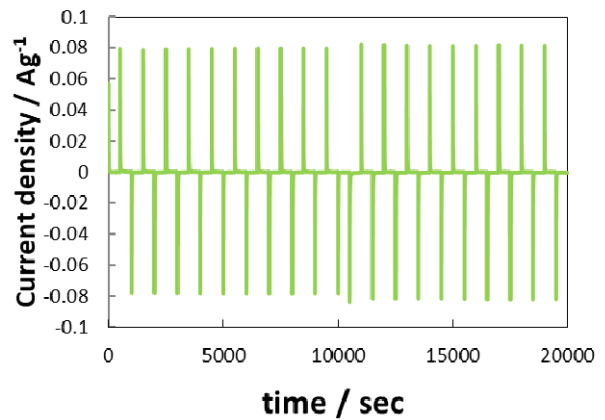


図 32

Investigation of Carbon Materials for Capacitive Deionization

Toshiki Tsubota

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

Summary

Capacitive deionization (CDI) is known as to be a technique for the making fresh water from sea water. So far, many research works related to the CDI technique have been reported from various countries although there is few report about CDI in Japan. Because the deionization mechanism of CDI is the same phenomenon as the electrical storage process of electric double layer capacitor (EDLC), the deionization process of the CDI technique can be used as the electrical storage process. Therefore, CDI technique could have an advantage in the energy cost for the running process. The amount of the fresh water produced by CDI apparatus could be small because the ion species removed from water deposit on the electrode surface. The amount of the removed ion species 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.