

## 選択性炭素繊維を組み込んだフローセルを用いる海水からの連続ヨウ素回収

中山 雅晴, 丸川 竜一, 鈴木 かのん

山口大学大学院創成科学研究科

**概要** ヘキサデシルピリジニウムクロリド ( $\text{HDPy}^+\text{Cl}^-$ ) を含む硫酸マンガン水溶液中に異なる基板電極を浸漬し,  $+1.0\text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) を印加することにより, 層間に  $\text{HDPy}^+$  をサンドイッチした層状  $\text{MnO}_2$  を薄膜として作製した ( $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$ )。低比表面積の炭素繊維 (CC), 活性炭素繊維 (ACC), インジウム・スズ酸化物電極 (ITO) 上に  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  薄膜を同量析出させ, そのヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) に対する吸着特性を調べた。 $\text{I}^-$  吸着量は  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ITO} \approx \text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{CC} \ll \text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  となった。この結果は, 未修飾 ITO と CC が  $\text{I}^-$  をほとんど吸着しないこと, そして ACC 自身が  $\text{I}^-$  吸着能を示すことに関係している。つまり,  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  では  $\text{MnO}_2$  薄膜だけでなく, ACC 上でも  $\text{I}^-$  が吸着される。海水中での有効性を調べるため,  $0.5\text{ M NaCl}$  共存下での  $\text{I}^-$  吸着挙動を調べた。興味深いことに, ACC のみでは  $\text{NaCl}$  共存下では液相の  $\text{I}^-$  がほとんど減少しないのに対して,  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  修飾 ACC では  $\text{NaCl}$  非存在下の  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ITO}$  や  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{CC}$  とほぼ同じ吸着量を示した。これは ACC 上の  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  が  $\text{Cl}^-$  共存下でも  $\text{I}^-$  を選択的に吸着することを示しており, 海水中でも有効であることが示唆された。

$\text{I}^-$  吸着後の  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  を支持電解質のみを含む水溶液中で陽分極すると電極が再生されることが明らかになった。陽分極後の電極は初期と同じ  $\text{I}^-$  吸着量を示した。この工程は少なくとも 3 回繰り返されることが分かった。

ACC および  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  修飾 ACC をフローセルに組み込み, 開回路あるいは電圧を印加しながら,  $\text{I}^-$  と支持電解質を含む試験液を流通させることで連続的な  $\text{I}^-$  回収を試みた。電圧印加によって  $\text{I}^-$  の収着/脱着挙動が変化することが分かったが, その可逆性は低く, 改善の余地が残った。

### 1. 研究目的

原子力発電所や核燃料再処理施設において, ウラン燃料の核分裂により発生する放射性物質のうち, ヨウ素 129 は半減期が 1,570 万年ときわめて長い。ヨウ素は水への溶解度が高く, ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) として海水や地下水を含む水圏を長期にわたり拡散することが懸念されている。一方, 2000 年代半ばから, 液晶ディスプレイに用いる偏光膜の原材料としてヨウ素の需要が飛躍的に拡大しており, 今後もヨウ素需要は成長すると言われている。以上より, 環境中の放射性物質の除去および工業廃液や海水からの希少資源確保の二つの観点で  $\text{I}^-$  に対して高効率かつ選択的な吸着材の開発が望まれている。本研究では, ヘキサデシルピリジニウムイオン ( $\text{HDPy}^+$ ) を層状マンガン酸化物 ( $\text{MnO}_2$ ) 層間にインターカレートした薄膜を良導電体

である活性炭素繊維 (ACC) 上に作製し, その  $\text{I}^-$  吸着特性を電気化学的に制御することを試みた。さらに, 高選択性吸着繊維を組み込んだフローセル型の電気化学セルを使って, 海水からヨウ素のみを捕獲し, 外部電圧によって吸脱着を制御する連続プロセスを創出することを目指した。

### 2. 研究方法

#### 2.1 ヨウ化物イオンの吸着試験

$50\text{ mM}$  ヘキサデシルピリジニウムクロリド ( $\text{HDPyCl}$ ) を含む  $2\text{ mM MnSO}_4$  水溶液に活性炭素繊維 (ACC) を浸漬し,  $+1.0\text{ V}$  (対銀/塩化銀電極) で分極することにより  $\text{HDPy}^+$  (**Fig. 1**) を  $\text{MnO}_2$  シート間にサンドイッチした層状  $\text{MnO}_2$  が薄膜として ACC 上に析出した (以下  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  と

略記)を作製した。この電極を 0.1 mM NaI 水溶液あるいは 0.5 M NaCl を含む 0.1 mM ヨウ化ナトリウム (NaI) 水溶液の入った石英セルに入れ、液相の UV スペクトルを 24 時間追跡した。比較のため、HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜をインジウム・スズ酸化物 (ITO) ガラスあるいは低比表面積の市販炭素繊維 (CC) に被覆した電極、さらに未修飾の ACC 電極を使って同様の測定を行った。

## 2.2 繰り返し試験

HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC 電極を 0.1 mM NaI 水溶液に 12 時間浸漬することによってヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>) を吸着させた。I<sup>-</sup> 吸着後の HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC を一般的な三電極セルに組み込み、0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で酸化電位 (+1.15 V) を 1.5 時間印加した。このプロセスを 3 回繰り返した。

## 2.3 フロースルーセルを使用した吸脱着試験

Fig. 2 に本研究で製作し、ヨウ素の吸脱着試験に使用した閉鎖循環システム (左) とフロースルーセルの展開図 (右) を示す。試験液をペリスタポンプでフロースルーセルに送液、循環させた。試験液の導電率を卓上導電率計

(S230-Std-Kit) で測定した。試験液をフロースルーセルの底部から導入し、ACC 上で均一に吸着が起こるようにした。両極間の電圧をポテンショスタットにより制御した。

50 mM KCl を含む 2 mM MnSO<sub>4</sub> 水溶液に活性炭素繊維 (ACC) を浸漬し、+1.0 V で分極することにより作製した K/MnO<sub>2</sub> 薄膜被覆 ACC 電極 (以下 K/MnO<sub>2</sub>/ACC), 2.1 で述べた HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC 電極、あるいは未修飾 ACC を正極に、未修飾 ACC あるいは HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC を負極に組み込んだフロースルーセル (Fig. 2 右) を用いて吸脱着試験を行った。具体的には、試験液として 5 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含む 0.2 mM NaI 水溶液 80 mL を循環させながら、開回路で 1 時間保持し、その後 +1.15 V の電圧を 4 時間、0 V の電圧 (= 開回路) を 1 時間印加した。流速は 10 mL/min であった。このとき両極間に流れた電流と電解液の導電率を電気伝導度計によってモニターした。同時に、サンプル溶液を 3 mL 採液し、その UV スペクトルを測定した。測定後、サンプル溶液を直ちにビーカーに戻した。

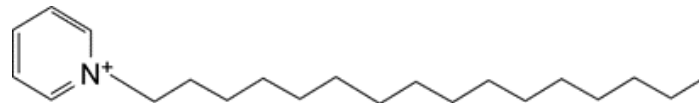


Fig. 1. Structure of HDPy<sup>+</sup>

### ■ 流通式ヨウ素吸着システム



### ■ フロースルーセル

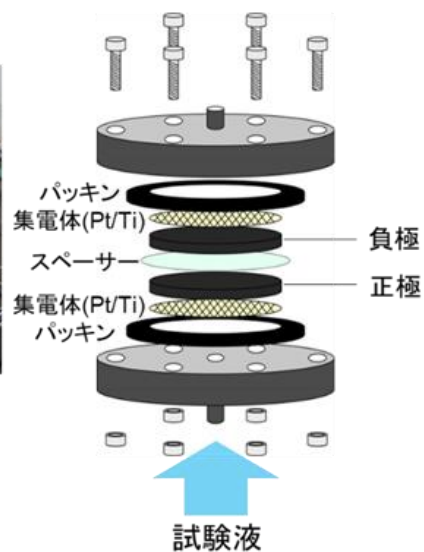


Fig. 2 Schematic diagram of the flow system designed for continuous adsorption iodide of iodide ions

### 3. 結果と考察

#### 3.1 バッチでのヨウ化物イオン吸着実験

Fig. 3a は ACC 上に作製した HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜 (HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC) を 0.1 mM NaI 水溶液に 24 時間浸漬したときの液相の UV スペクトルの経時変化である。比較のため、低比表面積の炭素繊維 (CC) 上に作製した HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜 (HDPy/MnO<sub>2</sub>/CC) (b) と ITO 上に作製した HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜 (HDPy/MnO<sub>2</sub>/ITO) (c) でも同様の実験を行った。その結果をそれぞれ Fig. 3b と 3c に示す。電析時の通過電荷量は 200 mC/cm<sup>2</sup> に統一することで MnO<sub>2</sub> 被覆量を同じにした。いずれも、初期状態で 226 nm に液相の I<sup>-</sup> 由来する吸収ピークが観測された。このピークは浸漬時間が長くなるにつれて減少し、液相の I<sup>-</sup> が HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜に吸着されたことがわかる。

Fig. 3d は各 UV スペクトルより得られた液相の I<sup>-</sup> 残存率と浸漬時間の関係を示している。ITO を用いた場合と比較して、ACC および CC を用いた場合は初期の見かけの吸着速度が大きくなった。また、ACC を用いた場合が最も液相の I<sup>-</sup> 残存率が小さくなり、CC や ITO を用いた場合よりも、より多くの I<sup>-</sup> が吸着された。CC を用いた場合と ITO を用いた場合を比較すると、24 時間後の液相の I<sup>-</sup> 残存率はほぼ同じ値になった。未修飾の CC および ITO で同様の実験を行ったところ、これら自身は I<sup>-</sup> を吸着しなかったことから、修飾 CC および ITO 電極で減少した液相の I<sup>-</sup> はすべて HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜に吸着されたことが分かる。MnO<sub>2</sub> 析出量が同じであるため、同量の I<sup>-</sup> が吸着されたと考えられる。

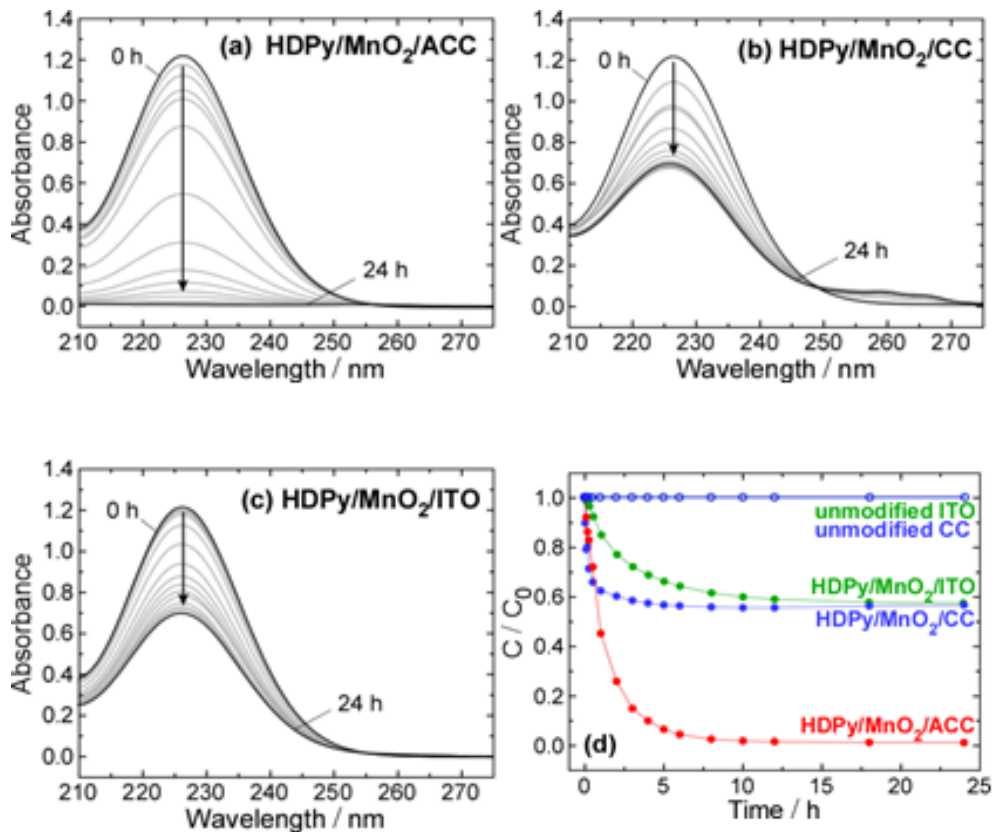


Fig. 3. Time-dependent UV spectra of I<sup>-</sup> when HDPy/MnO<sub>2</sub>-modified ACC (a), CC (b), and ITO (c) were immersed in a solution containing 0.1 mM NaI solution, and the resulting C/C<sub>0</sub> ratios plotted against time (d). The electrical charge for the deposition of HDPy/MnO<sub>2</sub> was always 200 mC/cm<sup>2</sup>

続いて、未修飾 ACC で同様の吸着実験を行った。Fig. 4 は未修飾 ACC を 0.1 mM NaI 水溶液に 24 時間浸漬したときの液相の UV スペクトルの経時変化である。HDPy/MnO<sub>2</sub> 薄膜を被覆したときと同様に、I<sup>-</sup>由来の吸収ピークが減少したことから、I<sup>-</sup>は ACC 表面にも吸着されることが明らかになった。

### 3. 2 海水中でのヨウ化物イオンの吸着挙動

Fig. 5 は未修飾 ACC(a) および HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC(b) を、海水に近い 0.5 M NaCl が共存する 0.1 mM NaI 水溶液に 24 時間浸漬したときの液相の UV スペクトルの経時変化と UV スペクトル変化から見積もった未修飾 ACC(c) および HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC(d) の液相の I<sup>-</sup>残存率と浸漬時間の関係を示している。UV スペクトルの経時変化より、未修飾 ACC では I<sup>-</sup>由来の吸収ピークがほとんど変化しなかった。一方、HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC では I<sup>-</sup>由来の吸収が浸漬時間とともに減少した。未修飾 ACC において、NaI 水溶液のみに浸漬した場合は I<sup>-</sup>が吸着されたが (Fig. 4),

NaCl 共存下ではほとんど吸着されなかった。これは、溶液中に多量に存在する Cl<sup>-</sup>による影響である。つまり、I<sup>-</sup>よ

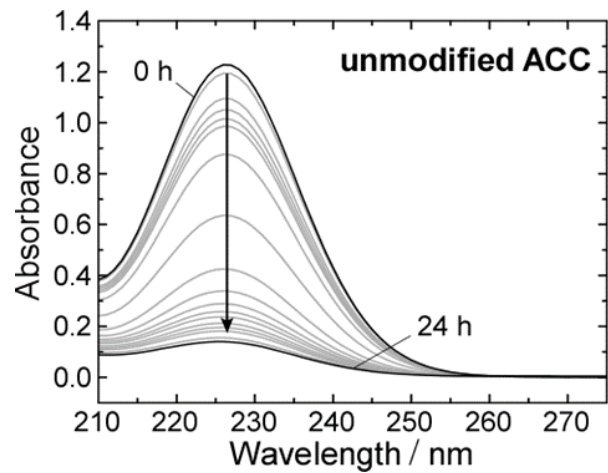


Fig. 4. Time course of UV absorption spectra of I<sup>-</sup> when the unmodified-ACC was immersed in a solution containing 0.1 mM NaI

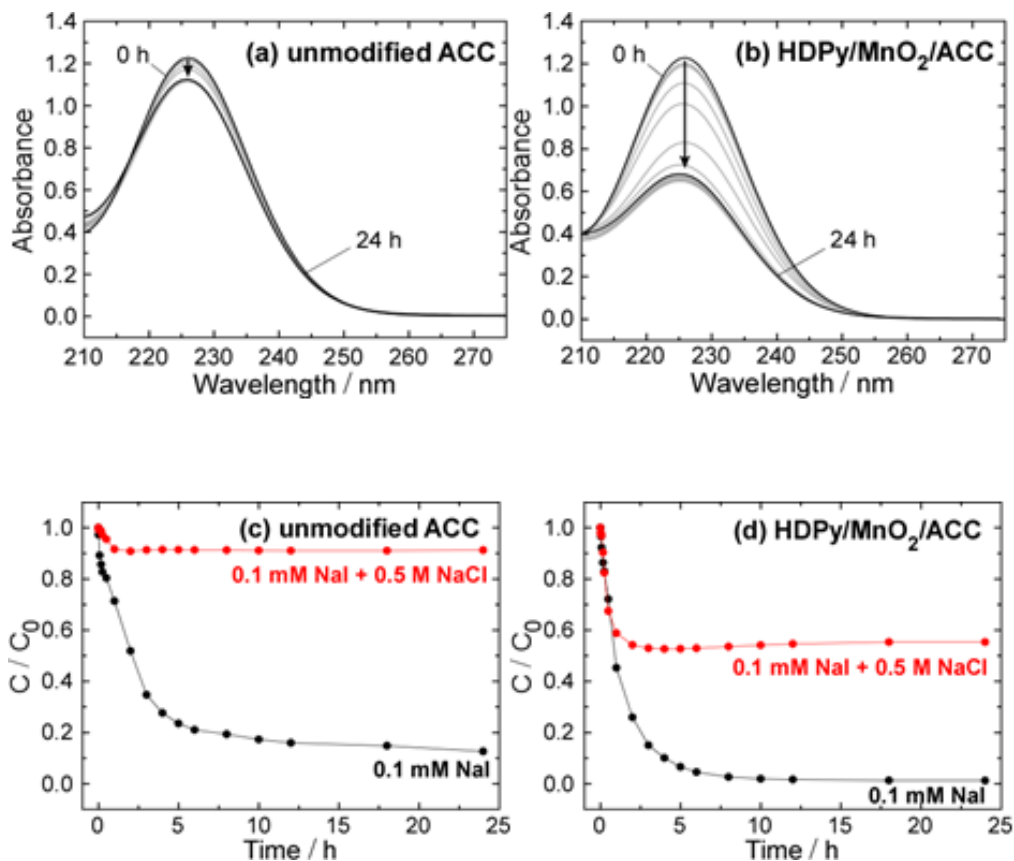


Fig. 5. UV absorption spectra recorded when the unmodified ACC (a) and HDPy/MnO<sub>2</sub>-modified ACC (b) were immersed in a solution containing 0.1 mM NaI and 0.5 M NaCl. Time courses of the residual rate of I<sup>-</sup> when the unmodified ACC (c), and HDPy/MnO<sub>2</sub>-modified ACC (d) were immersed in a solution of 0.1 mM NaI with (red) and without (black) 0.5 M NaCl

りもイオンサイズが小さい  $\text{Cl}^-$  が ACC 表面の吸着サイトを占有した結果と考えられる。一方,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  では約 50% の  $\text{I}^-$  が消失し, 高濃度  $\text{NaCl}$  共存下でも  $\text{I}^-$  を優先的に回収できることが明らかになった。これは,  $\text{I}^-$  の水和安定化エネルギー ( $\Delta G_{\text{hyd}} = -240 \text{ kJ/mol}$ ) が  $\text{Cl}^-$  のそれ ( $-340 \text{ kJ/mol}$ ) よりもはるかに小さく,  $\text{HDPy/MnO}_2$  の層間の疎水場を好むためと考えられる<sup>(1)</sup>。ただし,  $\text{NaCl}$  共存下での  $\text{I}^-$  の吸着量は  $\text{NaI}$  のみの場合に比べて小さくなった。

$\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$ ,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{CC}$ ,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ITO}$  の  $\text{NaCl}$  非存在下での  $\text{I}^-$  の吸着挙動と  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  の  $\text{NaCl}$  共存下での吸着挙動を Fig. 6 に示す。 $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  の  $\text{NaCl}$  共存下での 24 時間後の  $\text{I}^-$  残存率は  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{CC}$  および  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ITO}$  の  $\text{NaCl}$  非存在下での値とほぼ同じになった。上述より, ACC 自身は  $\text{NaCl}$  共存下で  $\text{I}^-$  をほとんど吸着しない。したがって,  $\text{NaCl}$  共存下で消失した液相の  $\text{I}^-$  はすべて  $\text{HDPy/MnO}_2$  の層間に吸着されたと考えられる。

### 3. 3 繰り返し試験

我々は以前の研究で,  $\text{I}^-$  吸着後の  $\text{HDPy/MnO}_2$  薄膜に外部回路を用いて酸化電位を印加すると,  $\text{MnO}_2$  の層構造が再生されると同時に  $\text{I}_2$  が脱着されることを見出した<sup>(2)</sup>。一般的な吸着材は薬剤によって元の状態に戻す必要がある。しかし, この薄膜は導電性であるため, 電位による脱着が可能である。この性質を利用して,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  による  $\text{I}^-$  吸脱着の繰り返し試験を行った。まず,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  を  $\text{NaI}$  水溶液に 12 時間浸漬することで  $\text{I}^-$  を吸着させ, その後, 支持電解質を含む水溶液 ( $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ) 中で, 酸化電位 ( $+1.15 \text{ V}$ ) を 1.5 時間印加した。この工程を 1 サイクルとし, 3 サイクル繰り返した。Fig. 7 は  $\text{I}^-$  吸着時の UV スペクトルから見積もった液相  $\text{I}^-$  の残存率と浸漬時間の関係である。 $\text{I}^-$  吸着後の電極を, 電位を印加することなく再び  $\text{NaI}$  水溶液に浸漬しても,  $\text{I}^-$  は吸着されない (○, open)。しかし, 酸化電位を印加すると, 再び  $\text{I}^-$  が吸着された (●, filled)。浸漬開始から 12 時間後の液相  $\text{I}^-$  の残存率は 3 サイクルともほぼ 0% に到達し,  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  は繰り返し使用可能であることが示された。

### 3. 4 フルースルーセルを用いた吸着試験

正極および負極に未修飾 ACC を組み込んだフローセルを用いて流通系 (Fig. 2) での  $\text{I}^-$  吸着実験を行っ

た。Fig. 8a は試験液の導電率と通液時間との関係である。一方, 試験液を抜き取り, その UV スペクトルから見積もった液相  $\text{I}^-$  の残存率と通液時間との関係を Fig. 8b に示す。開回路 (電圧  $0 \text{ V}$ ) で通液させると, 試験液の導電率と液相  $\text{I}^-$  の残存率が時間とともに減少した。これは ACC 表面に  $\text{I}^-$  が吸着されたことを表しており, その結果, 試験液の

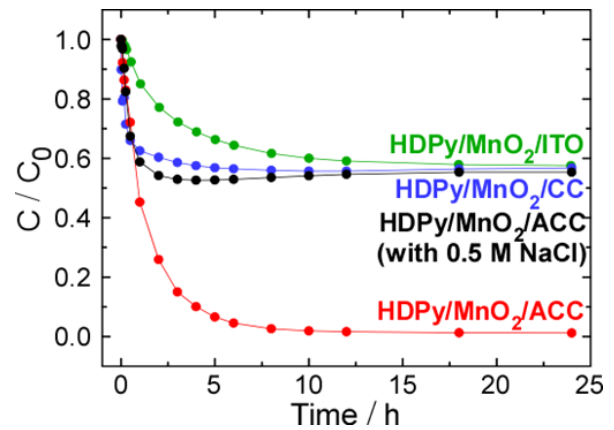


Fig. 6. Time courses of the residual rate of  $\text{I}^-$  when the indicated electrodes were immersed in a solution containing  $0.1 \text{ mM NaI}$  with and without  $0.5 \text{ M NaCl}$

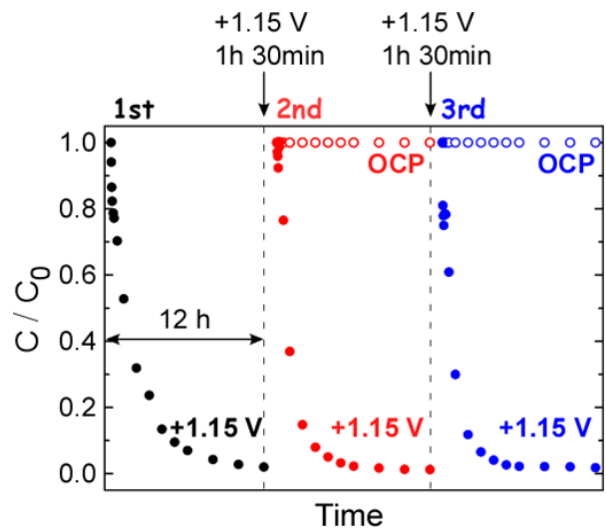
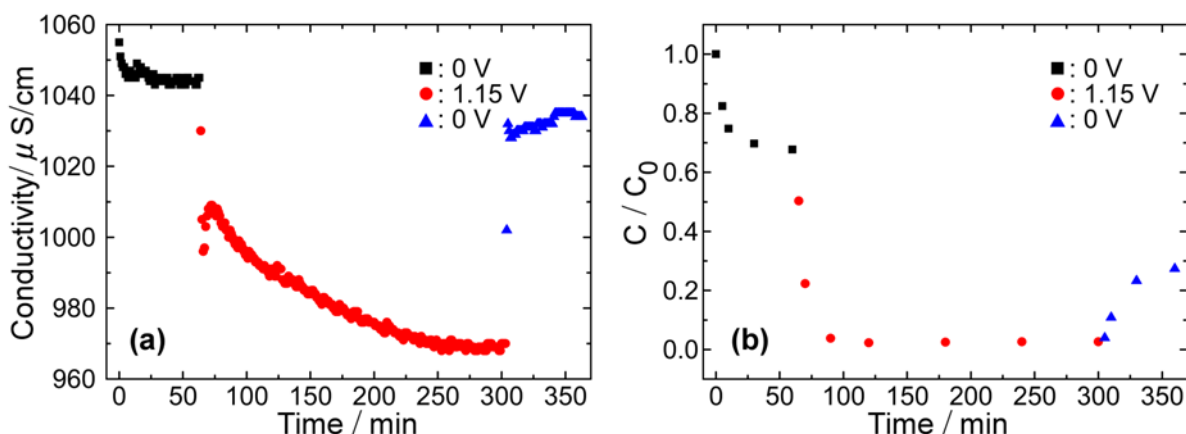


Fig. 7. Time course of the residual rate of  $\text{I}^-$  when  $\text{HDPy/MnO}_2/\text{ACC}$  was immersed in a solution containing  $0.1 \text{ mM NaI}$ , at the end of which a constant potential of  $+1.15 \text{ V}$  was applied in a  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  solution. The same experiment was repeated three times. The electrical charge for the deposition of  $\text{HDPy/MnO}_2$  was  $400 \text{ mC/cm}^2$



**Fig. 8.** Plots of conductivity (a) and residual I<sup>-</sup> concentration (b) in a flow-through experiment with an ACC(+)//ACC(-) cell by flowing a solution containing 0.2 mM and 5 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a flow rate of 10 mL/min

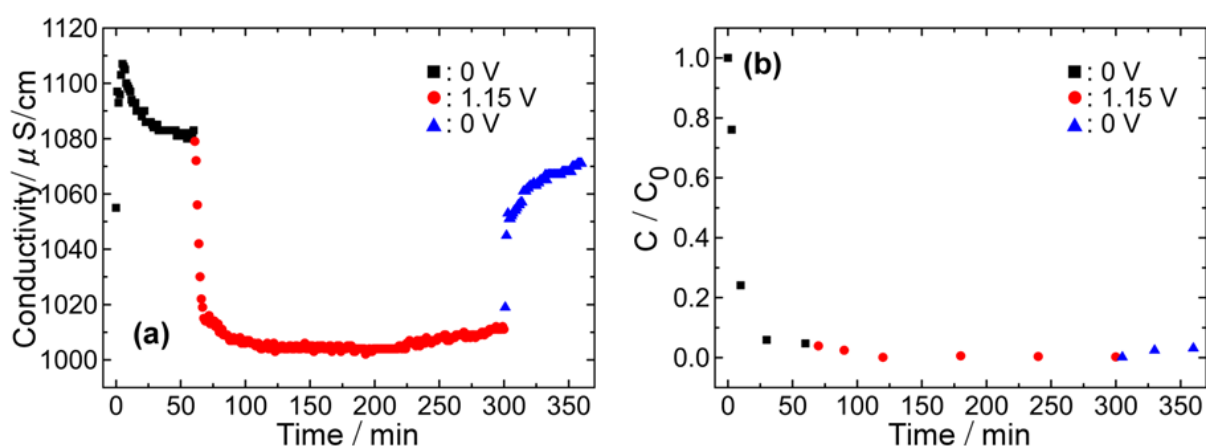
イオン濃度が低下し導電率が減少したと理解される。次に、両極間に+1.15 V の電圧を印加すると、導電率は徐々に減少した。これは電気二重層形成によるものであり、正極に I<sup>-</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が、負極に Na<sup>+</sup>が吸着された結果と理解される。このとき、I<sup>-</sup>残存率は急激に減少し、ほぼ 0 になった。これは正極に I<sup>-</sup>が ACC 表面に静電的に吸着されることを示唆している。両極間の電圧を 0 V にすると、導電率と I<sup>-</sup>残存率が増加した。これは、+1.15 V の電圧を印加した際に形成された電気二重層が消失し、吸着されていたイオンが放出されたためである。しかしながら、放出された I<sup>-</sup>量は吸着量よりも小さい。

正極に HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC、負極に未修飾 ACC を組み込んだフローセルを用いて流通系での I<sup>-</sup>吸着実験を行った。Fig. 9 は試験液の導電率(a)および I<sup>-</sup>残存率(b)と通液時間との関係である。通液開始直後に、導電率の増大が観察された。これは MnO<sub>2</sub> 薄膜を作製した際に電解液中に含まれるイオンが電極上に付着し、電圧印加によって放出されたためと推察される。開回路において試験液の導電率と I<sup>-</sup>残存率が減少した。特に、I<sup>-</sup>残存率はほぼ 0% になった。これは MnO<sub>2</sub> 薄膜の影響と考えられ、層間の HDPy が疎水場を形成し、そこに水和安定化エネルギーが小さい I<sup>-</sup>が優先的に吸着されたと推察される<sup>(4)</sup>。一方、+1.15 V の電圧を印加すると、さらに導電率が急激に減少し、素早く吸着平衡に達した。このとき、開回路時に I<sup>-</sup>がほとんど吸着されているため、正極には SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のみが吸着されたと考えられる。再び 0 V にすると Fig. 8 と同様に導電率は増加したが、I<sup>-</sup>残存率はほとんど変化しなかつ

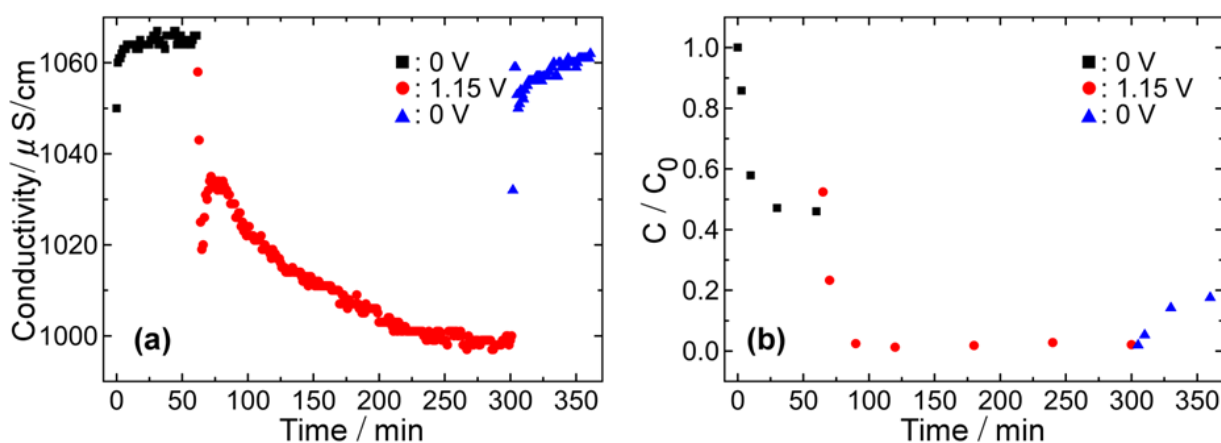
た。

正極に K/MnO<sub>2</sub>/ACC、負極に未修飾 ACC を組み込んだフローセルを用いて流通系での I<sup>-</sup>吸着実験を行った。Fig. 10 は試験液の導電率(a)および I<sup>-</sup>残存率(b)と通液時間との関係である。開回路時の導電率は直後に増大した。この結果は Fig. 9 と同様に電析時に MnO<sub>2</sub> 薄膜に取り込まれた可溶性イオンの放出によると考えられる。このとき、液相 I<sup>-</sup>の残存率は約 50% になった。I<sup>-</sup>の減少量が Fig. 9 よりも明らかに小さいことから層間カチオンの違いが I<sup>-</sup>吸着に影響していることが分かる。その後、両極間に +1.15 V の電圧を印加すると、導電率と I<sup>-</sup>の残存率が減少した。その後、電圧を 0 V にすると導電率はほぼ初期値に戻った。このとき、I<sup>-</sup>の残存率も大きくなった。I<sup>-</sup>が固相に放出されたが、初期値よりもはるかに小さな値であり、吸着された I<sup>-</sup>が I<sub>2</sub> に非可逆に酸化された結果と理解される。

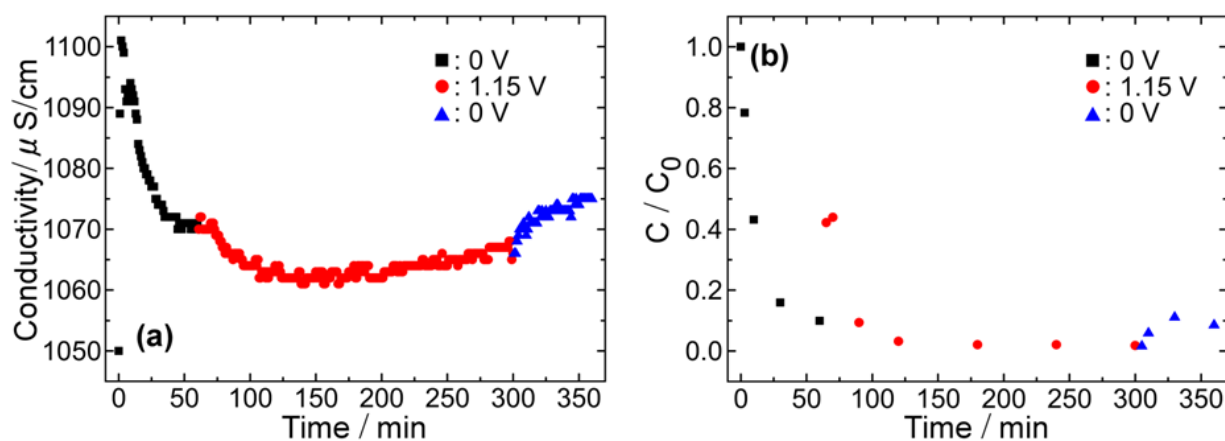
Fig. 11 は正極に未修飾 ACC、負極に HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC を用いたフローセルの試験液の導電率と通液時間(a)、I<sup>-</sup>残存率と通液時間(b)の関係を示している。つまり、Fig. 9 と正負極を逆にした。開回路では Fig. 9 と同じく、I<sup>-</sup>残存率が 0 近くまで減少した。これは電圧とは無関係の修飾 ACC による I<sup>-</sup>吸着の結果である。続けて、+1.15 V の電圧を印加したとき、導電率の減少は小さくなった。I<sup>-</sup>残存率は+1.15 V の電圧印加直後に急激に増加したが、その後、約 0% になった。これは負極に吸着された I<sup>-</sup>が負電位がかかることによって、放出されたためと推察される。



**Fig. 9.** Plots of conductivity (a) and residual  $I^-$  concentration (b) in a flow-through experiment with an HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC(+)//ACC(-) cell by flowing a solution containing 0.2 mM and 5 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a flow rate of 10 mL/min



**Fig. 10.** Plots of conductivity (a) and residual  $I^-$  concentration (b) in a flow-through experiment with an K/MnO<sub>2</sub>/ACC(+)//ACC(-) cell by flowing a solution containing 0.2 mM and 5 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a flow rate of 10 mL/min



**Fig. 11.** Plots of conductivity (a) and residual  $I^-$  concentration (b) in a flow-through experiment with an ACC(+)//HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC(-) by flowing a solution containing 0.2 mM and 5 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a flow rate of 10 mL/min

#### 4. まとめ

HDPy<sup>+</sup>存在下での Mn<sup>2+</sup>のアノード電解によって層間に HDPy<sup>+</sup>をサンドイッチした層状 MnO<sub>2</sub>を高比表面積の ACC 上に薄膜として析出させた。共存イオン無しの場合、ACC は単独でも I<sup>-</sup>を吸着できるが、海水中ではほとんど吸着できない。これに対して、HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC は海水中でも I<sup>-</sup>を選択的に吸着できる。I<sup>-</sup>を吸着した HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC に酸化電位を印加すると、I<sup>-</sup>が脱着し、再利用できることが分かった。この結果を受け、HDPy/MnO<sub>2</sub>/ACC を正極あるいは負極に組み込んだフロースルー電解セルを製作し、流通式試験を行った。電圧に対応して、試験液の導電率と I<sup>-</sup>吸着量が変化することが分かったが、I<sup>-</sup>の脱着が可逆的でないという問題が生じ、連続プロセスの構築には至らなかった。HDPy/MnO<sub>2</sub> にコバルトをドーピングするなどして薄膜の導電性を改善する必要がある<sup>(3)</sup>。

#### 5. 文献

- 1) Masaharu Nakayama, Ayu Sato, “Effective and Selective Sorption of Iodide by Thin Film of Multilayered MnO<sub>2</sub> Intercalated with Cationic Surfactants”, *Analytical Sciences (Rapid Communication)*, 29, 1017–1020 (2013).
- 2) Masaharu Nakayama, Ayu Sato, Kimiko Nakagawa, “Selective sorption of iodide onto organo-MnO<sub>2</sub> film and its electrochemical desorption and detection”, *Anal. Chim. Acta*, 877, 64–70 (2015).
- 3) Kimiko Nakagawa, Kanon Suzuki, Misa Kondo, Shinjiro Hayakawa, Masaharu Nakayama, “Electrosynthesis of Layered Organo-Manganese Dioxide Framework-Doped with Cobalt for Iodide Sensing”, *Langmuir*, 33, 4647 (2017).



## Continuous Recovery of Iodide from Seawater Using a Flow-through Cell Composed of Selective Carbon Fiber

Masaharu Nakayama, Ryuichi Marukawa, Kanon Suzuki

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

### Summary

Different electrode substrates were immersed in an aqueous  $\text{MnSO}_4$  solution containing hexadecylpyridinium chloride ( $\text{HDPy}^+\text{Cl}^-$ ) and then polarized at a constant potential of +1.0 V (vs. Ag/AgCl). Thus, a thin film of layered  $\text{MnO}_2$  sandwiching  $\text{HDPy}^+$  was deposited with the same amount on carbon cloth with low surface area (CC), indium tin oxide glass (ITO), and activated carbon cloth (ACC). Adsorption capabilities toward iodide ions ( $\text{I}^-$ ) of the resulting  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  modified electrodes were compared. As a result, the sorption amount increased in the order of  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ITO} \approx \text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{CC} \ll \text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$ . This result is associated with that the unmodified ITO and CC can adsorb almost no  $\text{I}^-$  ions, while the ACC itself can adsorb them. That is, with the use of  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$ ,  $\text{I}^-$  ions can be adsorbed both in the  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  film and on the underlying ACC. In order to examine the validity of the modified ACC electrode in seawater, its adsorption behavior toward  $\text{I}^-$  was monitored in the presence of 0.5 M NaCl. Interestingly, the  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  adsorbed almost the same amount of  $\text{I}^-$  as that observed for  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{CC}$  or  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ITO}$  in the absence of NaCl. This suggests that the  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2$  film can adsorb  $\text{I}^-$  ions even in the presence of  $\text{Cl}^-$ .

When the  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  after adsorbing  $\text{I}^-$  was polarized anodically in a solution containing supporting electrolyte alone, the modified ACC could be regenerated. Specifically, the anodized electrode showed the same adsorption amount of  $\text{I}^-$  as that of the original one. This process was repeated at least three times.

A flow-through cell was assembled with ACC and  $\text{HDPy}/\text{MnO}_2/\text{ACC}$  electrodes. Here, a test solution containing  $\text{I}^-$  and supporting electrolyte was cycled in a closed flow system equipped with the cell to achieve continuous recovery and release of  $\text{I}^-$  ions by controlling the voltage between the two ACCs. However, the reversibility was poor, leaving much room for improvement.