

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05645

研究課題名(和文)炭素材料による陰イオンの選択的吸着現象の解明と吸着材の開発

研究課題名(英文)Elucidation of selective adsorption phenomena of anions onto carbon materials and development of carbonaceous adsorbents for anions

研究代表者

大久保 貴広(OHKUBO, Takahiro)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：30385554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ細孔性炭素材料により陰イオンを水中から選択的に分離できるメカニズムを解明すると共に、陰イオンの吸着に必要な炭素材料の条件について検討した。その結果、ナノ細孔性炭素材料の表面(負の表面電位を有する)にプロトンの吸着相が形成されることで、陰イオンが特異的に吸着できることがわかった。また、ナノ細孔性炭素材料の細孔サイズが水和陰イオンサイズと同程度で且つ細孔の幾何構造がシリンダー形状の場合、陰イオンを強く吸着できることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied the separation mechanism of anions from aqueous solution by nanoporous carbon materials and required factors for the separation of anions. We found that selective adsorption of anions can be initiated by the formation of adsorbed phase of proton where the surface potential is negative because of the pi-conjugated system of carbon adsorbents. Also, anions can be strongly adsorbed onto the cylindrical nanospace of carbon materials whose pore size is comparable to that of hydrated anions.

研究分野：無機物性化学

キーワード：ナノカーボン 陰イオン吸着分離 水和イオン ミクロ孔 XAFS

1. 研究開始当初の背景

これまでの研究から、炭素材料のミクロ孔（細孔径 2 nm 以下）内で、イオンが部分的に脱水和して歪んだ状態で安定に存在でき、バルク中では起こり得ない光化学反応さえ起こることが明らかとなっている。それらを背景とした研究を行う中で、申請者らは陰イオンが炭素材料のミクロ孔に選択的に吸着する可能性を示す複数の実験結果を得た。例えば、RbBr 水溶液中に単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を分散させ、吸着平衡後に回収した試料の Rb および Br それぞれの K 吸収端 X 線吸収微細構造（XAFS）スペクトルの吸光度を比較すると、Br の吸光度が Rb の約 10 倍となった。この結果は SWCNT が Rb イオンよりも Br イオンを選択的に吸着していることを示している。一方、ピッチ系活性炭素繊維（ACF）を用いて、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液による Ca^{2+} および NO_3^- それぞれの吸着等温線を作成した場合も同様の傾向がみられた。即ち、水溶液中における Ca^{2+} と NO_3^- の比は組成式から示されるとおり 1:2 であるが、ACF に吸着した場合、 Ca^{2+} と NO_3^- の吸着量比が最大 1:3 となった。申請者らのこれら予備的な研究結果は炭素材料の活躍の場を更に広げる可能性を示すものである。特に、水中からのハロゲン化物イオンの選択的な吸着・回収は水質浄化や資源の有効活用の点で重要な技術であり、例えば海水から臭化物イオンやヨウ化物イオンを安価な材料で選択的に回収できれば資源の有効活用に繋がる。

申請者は従前までの研究で、水溶液中の金属イオンが炭素材料のナノ空間に吸着される際に水和水が減少し歪んだ状態で吸着することを見出している。このことは、極度に歪んで不安定な水和構造をナノ空間が安定に保持する能力に優れていることを示している。一方、陰イオンは陽イオンよりも遥かに弱い相互作用で水和しているが、先にも述べた Br イオンをはじめとする陰イオン種が炭素材料に捕捉される際にどのような状態で吸着するのかといった基本的な理解が全く進んでいない。炭素材料は一般に π 共役系により負の表面電位を有しており、陰イオンが選択的に吸着できる環境ではない。そのため、陰イオンの吸着にはその近傍の特異な水和構造や水溶液中のプロトンの吸着が関連していると考えられ、イオンとその近傍の構造や化学状態を精密に解析することで陰イオンの選択的な吸着が起こる要因を突き止めることができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、炭素材料（SWCNT および活性炭）により水中の陰イオンを選択的に吸着分離できるメカニズムの解明を目指した。研究期間前半でハロゲン化物イオン（ Cl^- 、 Br^- ）の選択的吸着メカニズムを明らかとし、その後、硝酸イオン等の他の一般的な陰イオン系

の議論へと拡張を試みた。これらの知見から、陰イオンの選択的吸着に適した炭素材料の条件を明らかにすることとした。

3. 研究の方法

炭素材料として、アーク放電法により合成された SWCNT（名城ナノカーボン社製 EC タイプ）およびピッチ系 ACF（アドール社製；A7（平均細孔径 0.6 nm）、A20（平均細孔径 1.0 nm））の 3 種類を用いた。ここで、SWCNT については、後述するとおり、チューブの末端を自在に開閉する技術を開発し、チューブの内部に吸着したイオンの情報のみを抽出することができた。一方、市販の RbBr、RbCl 等を用いて各イオンの吸着量や吸着状態の検討を行った。

上述した各炭素材料の細孔構造は 77 K における窒素吸着等温線測定（マイクロトラック・ベル社製 BELSOP-max）および Raman スペクトル（日本分光社製 NRS-1000）により評価した。一方、表面官能基を Boehm 法により評価し、各イオンが特異的に相互作用する吸着サイトの定量も行った。

各炭素材料に対するイオンの吸着状態と相対的な吸着量の評価を行うために XAFS 測定を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構の XAFS 測定専用のビームラインで行った。各イオンを吸着させた試料を、BN をバインダーとして XAFS 測定専用のステンレスチャンバー内に固定し、試料のガス雰囲気と温度を一定に保ちながら in situ 条件下で測定した。

4. 研究成果

(1) SWCNT の末端閉塞処理方法の確立とそのシリンダー型細孔内吸着種の情報抽出

SWCNT は複数のチューブが束になった構造（バンドル構造）を形成する。そのため、SWCNT に対する分子やイオンの吸着現象を考える場合、チューブ内部へ吸着した種のみならず、チューブの外表面やバンドルを構成するチューブ間の細孔に吸着する種の影響も考えなければならない。チューブ内に吸着した種の情報のみを抽出するためには、外表面やチューブ間の細孔に吸着した種の影響を取り除く必要がある。即ち、末端を閉じた SWCNT と開孔状態の SWCNT とを得ることができれば、両者の実験的情報の差分を考慮することで目的とするチューブ状細孔内に吸着した種の議論をすることが可能となる。市販の SWCNT のチューブ末端を開孔する場合、SWCNT と共に含有されている金属触媒を除去することになるが、金属触媒の除去により、単位質量あたりに含まれる炭素（SWCNT）の総量が増加するため、本研究の目的に適さない。一方、開孔済みの SWCNT の末端を閉じることができれば、処理前後で質量の増減を防ぐことが可能で、本研究での目的に叶った解析を行うことができる。

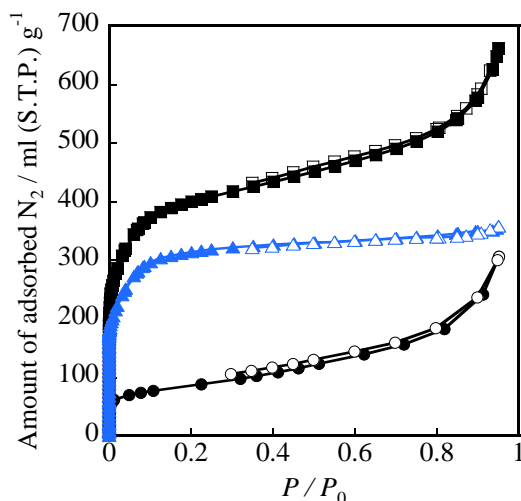


Fig. 1 SWCNT に対する 77 K での窒素吸着等温線

黒四角：開孔処理後、黒丸：閉塞処理後
青三角：閉塞処理前後の差分

色塗りと白抜きプロットはそれぞれ吸着枝と脱離枝

SWCNT を開孔処理（酸溶液で金属触媒を除去）したもの、および開孔処理後に閉塞処理（真空下、1473 K で 10 時間加熱処理）した後の窒素吸着等温線、並びにそれら 2 つの実験結果の差分から得られた等温線を Fig. 1 に示す。開孔処理後、閉塞処理後の等温線共に IUPAC が提唱する IV 型の形状となっており、チューブ間に比較的多量のメソ孔が存在していることを示している。一方、差分から得られた等温線は I 型の形状となっており、ミクロ孔の情報のみを抽出できていることがわかる。差分データを解析した結果、平均細孔径が 1.7 nm と求まり、Raman スペクトルの radial breathing mode (RBM) のバンド位置から算出されるチューブ直径 (2.0 nm) から炭素原子の van der Waals 直径 (0.34 nm) を引いた値と良い一致を示した。これらの結果は、本手法により得られた開孔型および閉塞型 SWCNT を用いることで、チューブ内部に吸着した種の解析が可能であることを示している。

(2) プロトンの吸着と Br の吸着状態

XAFS スペクトルのエッジジャンプの大きさ（吸収端前後における吸光度の差）は通常 Lambert-Beer 則に従う。例えば、RbBr を吸着した炭素材料を用いて Rb および Br それぞれの K 吸収端 XAFS スペクトルを全く同一試料で測定した場合、それぞれの吸収断面積が既知であれば、エッジジャンプの強度比は Rb と Br の吸着量比になる。本研究では、アニオンの吸着量に対するカチオンの吸着量の比という観点から検討した。

Br イオンの吸着を促進する要因の一つとしてプロトンの吸着が考えられ、実際に RbBr の吸着前後で水溶液の pH が著しく上昇するという結果も得られている。もし、非プロトン性溶媒を用いれば、プロトンの吸着による

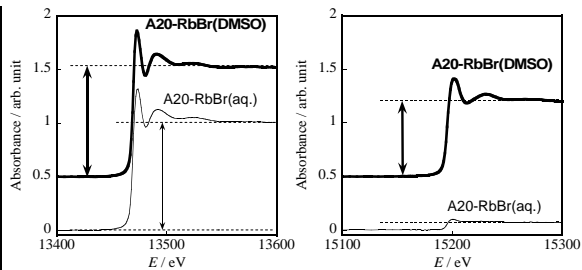


Fig. 2 水溶液および DMSO 溶液を用いて RbBr を吸着させた A20 の XAFS スペクトル
左：Br K 吸収端 右：Rb K 吸収端
矢印はエッジジャンプの大きさを示す

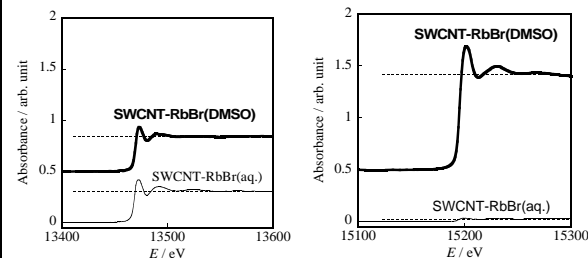


Fig. 3 水溶液および DMSO 溶液を用いて RbBr を吸着させた SWCNT の XAFS スペクトル
左：Br K 吸収端 右：Rb K 吸収端

効果が得られず、カチオンとアニオンの吸着量は等しくなるはずである。実際、非プロトン性溶媒である DMSO を用いた場合、Fig. 2 に示すとおり A20 への Rb および Br 各イオンの吸着量はほぼ等しい結果となった。一方、Fig. 3 に示すとおり SWCNT においては全く異なる現象を見出した。即ち、DMSO を溶媒として用いた場合、Br よりも Rb の方が約 3 倍程度多く吸着するという、これまでとは逆の傾向を見出した。炭素の基底面は共役π電子の存在により負の表面電位を有している。そのため、炭素材料の基底面には強く相互作用し得るカチオンが選択的に吸着すると考えられる。非プロトン性溶媒の場合、RbBr 溶液中のカチオンとしては Rb のみであるため、Rb が Br よりも過剰に吸着する現象は電荷バランスという根本的な問題を除けば比較的思考しやすい。特に、SWCNT のように表面が曲率を有していると、単位面積当たりの電荷密度が増加し、グラファイト表面上の Rb イオンよりも遥かに強く相互作用すると考えられる。以上の結果から、Br イオンが Rb イオンよりも過剰に吸着する現象にはプロトンの吸着が深く関係していることが明確となった。しかし、炭素材料に対するプロトンの吸着現象は未知な部分が多く、炭素材料に対するプロトンの吸着現象について知見を得る必要が生じた。

プロトンの吸着量が Br イオンの吸着量に与える影響について検討するために、HBr を用いて異なる初期 pH の水溶液を用いた場合の Br イオンの吸着量変化を調べた。その結

果を Table 1 に示す。ここで、水溶液中の全 Br⁻ イオン濃度が一定になるように HBr と RbBr のモル濃度を調整して実験を行った。この結果、プロトンの吸着量と Br⁻ イオンの吸着量との間には正の相関があることが明らかとなった。特に、酸性条件下ではプロトンと Br⁻ イオンの吸着量が等しくなり、プロトンにより細孔内における電荷バランスが維持されていることがわかった。一方、水溶液の初期 pH が中性付近になると、Br⁻ イオンの吸着量がプロトンの吸着量を遥かに上回る結果となった。この結果については更に検討する必要があると考えているが、DMSO を用いて RbBr を SWCNT に吸着させたとき Rb⁺ イオンが過剰に吸着するケースと併せて、細孔内における各イオンの平衡状態を詳細に解析する必要があると考えている。

(3) 炭素材料へのアニオン吸着時における対イオン(カチオン)種が与える影響

ここでは、活性炭(A20)を用いて、硝酸ナトリウムと硝酸カルシウム水溶液中からの各イオンの吸着能について検討した。Na⁺ イオンと Ca²⁺ イオンはイオン半径がほぼ等しく(それぞれ 95 pm, 99 pm)、価数のみ異なることから、カチオンがアニオンの吸着に対して与える影響を議論できると考えた。

ここでは結論のみ記す。まず、Na⁺ イオン、Ca²⁺ イオンのどちらを用いた場合でも硝酸イオンの吸着量に差が見られなかった。どちらの場合も電荷を考慮した化学量論比に対して硝酸イオンが 1.3 倍多く吸着した。この値は Br⁻ イオンを用いた場合よりもオーダーで小さくなっており、細孔内に形成されたプロトン吸着層とアニオンとの相互作用の違いを反映しているものと考えられる。プロトン吸着層に関する知見が得られていないことから、引き続き相互作用メカニズムについて検討する予定である。

(4) 陰イオンの高効率吸着分離に必要なナノ細孔性炭素材料の条件

RbBr と RbCl とでアニオンの吸着量にどの程度差が生じるかを検討した結果を Table 2 に示す。Cl⁻ イオンの方が Br⁻ イオンよりも明らかに吸着し易いことがわかる。特に、A7 については、Br⁻ イオンが殆ど吸着していないことがわかる。イオン半径を比較すると、Cl⁻ が 0.167 nm、Br⁻ が 0.182 nm であり、第一水和殻を含めた水和イオンのサイズを考慮すると、Br⁻ では約 0.96 nm となり、A7 の平均細孔径よりも遥かに大きいサイズとなる。このことから、炭素材料を用いた陰イオンの選

Table 1 異なる初期 pH での A20 に対する H⁺ および Br⁻ 吸着量

| pH 初期/平衡後 | H ⁺ 吸着量/ mmol g ⁻¹ | Br ⁻ 吸着量 / mmol g ⁻¹ |
|--------------|---|---|
| 1.91/1.99 | 0.33 | 0.33 |
| 3.53/10.61 | 0.12 | 0.29 |
| 5.40/10.60 | 0.077 | 0.26 |

択的な吸着には、用いる炭素材料の平均細孔径が重要なパラメータであり、陰イオンの水和イオンサイズ程度の細孔を有する材料を用いることで、選択的なイオンの吸着分離が可能であることが示唆される。

一方、細孔のサイズのみならず細孔の幾何構造も大きく影響していると考えられる。Table 3 に各吸着材の細孔容量と Br⁻ イオンの吸着量とから算出した細孔内における Br⁻ イオンの吸着密度を示す。ここで、閉塞処理後の SWCNT に対する Br⁻ イオンの吸着量は測定限界以下であったことから、吸着した Br⁻ イオンは SWCNT のシリンダー型細孔内に吸着していると考えて解析を行った。この結果、水和した Br⁻ と同程度の平均細孔径であっても、幾何構造と Br⁻ イオンの吸着密度との間には相関があることがわかった。即ち、SWCNT がもつシリンダー型細孔は水和した Br⁻ イオンの吸着に対して有利にはたらし、Br⁻ に対する吸着促進効果が顕著になることがわかった。炭素材料の細孔サイズと幾何構造共に、Br⁻ イオンの吸着能を決める重要な要素であることが明らかとなった。

(5) まとめ

本研究では、ナノ細孔性炭素材料を用いた陰イオンの吸着メカニズムの解明と吸着分離材として炭素材料が備えるべき条件について検討した。その結果、以下の点が明らかとなった。

ナノ細孔性材料の表面にプロトンの吸着相が形成されることで、陰イオンが特異的に吸着できる場が形成されることがわかった。炭素材料に対するプロトンの物理吸着現象はこれまでも定性的な報告があるが、プロトンの吸着とアニオン種の吸着とを明瞭に結びつけた結果は本研究が初めてである。

ナノ細孔性炭素材料の平均細孔径が水和

Table 2 活性炭に対する Cl⁻ および Br⁻ の最大吸着量

| Sample | Cl ⁻ 吸着量 / mmol g ⁻¹ | Br ⁻ 吸着量 / mmol g ⁻¹ |
|--------|---|---|
| A20 | 0.46 | 0.26 |
| A7 | 0.20 | 0.06 |

Table 3 ACF および SWCNT に対する Br⁻ の吸着密度

| Sample | 単位細孔容量 あたりの Br ⁻ 吸着密度 / mol L ⁻¹ | 単位比表面積 あたりの Br ⁻ 吸着密度 / μmol m ⁻² |
|------------|---|--|
| A20 | 0.36 | 0.16 |
| SWCNT(1.4) | 1.3 | 0.62 |
| SWCNT(1.7) | 0.51 | 0.27 |

*SWCNT のカッコ内の数値は平均細孔径 (nm) を示す。Fig. 1 および Fig. 3 中の SWCNT はここでの SWCNT(1.7) と同一サンプルである。

アニオンサイズと同程度の場合、狙いとする陰イオンを選択的に吸着分離することが可能である。本来、炭素材料は金属イオン等のカチオン種の吸着に有効であると考えられてきたが、プロトンの介在によりアニオンの吸着分離に対しても有効であることがわかった。また、細孔の幾何構造も陰イオンの吸着能に大きく影響し、例えば、シリンダー型細孔は同じ細孔サイズのスリット型細孔よりも吸着能が高い傾向がある。

一方で、細孔内のプロトンがどのような状態で吸着しているのかなど、基礎的な面からの検討が未だ不十分であり、吸着プロトン種の化学状態を解明するための検討を継続して行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

M. Nishi, T. Ohkubo, M. Yamasaki, H. Takagi, and Y. Kuroda, Surplus adsorption of bromide ion into π -conjugated carbon nanospaces assisted by proton coadsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, **508**, 415-418 (2017).

DOI: 10.1016/j.jcis.2017.08.066

T. Ohkubo, T. Kusudo, and Y. Kuroda, Asymmetric hydration structure around calcium ion restricted in micropores fabricated in activated carbons, *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, **28**, 464003(7pp) (2016).

DOI: 10.1088/0953-8984/28/46/464003

M. Nishi, T. Ohkubo, K. Urita, I. Moriguchi, and Y. Kuroda, Experimental information on the adsorbed phase of water formed in the inner pore of single-walled carbon nanotube itself, *Langmuir*, 査読有, **32**, 1058-1064 (2016).

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04222

[学会発表](計 11 件)

平野由莉, 大久保貴広, 黒田泰重, ミクロ孔性炭素材料への臭化物イオンの吸着能, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 22 日, 日本大学(千葉県・船橋市). 大久保貴広, 水とイオンおよび金属錯体に対するカーボンナノスペース制約効果, 第 123 回黒鉛化合物研究会(招待講演), 2018 年 1 月 19 日, 西はりま地場産業センター(兵庫県・姫路市).

平野由莉, 大久保貴広, 黒田泰重, カーボンのミクロ孔構造が臭化物イオンの吸着に与える影響, 第 31 回日本吸着学会研究発表会, 2017 年 11 月 16 日, 静岡市民文化会館(静岡県・静岡市).

大久保貴広, π 空間へのアニオン吸着メカニズム, 第 27 回吸着シンポジウム(吸

着夏の学校)(招待講演), 2017 年 9 月 1 日, ホテルメイプルイン幕張(千葉県・千葉市).

大久保貴広, 界面への液体・溶液の吸着: 吸着種の構造と特異性, 第 35 回関西界面科学セミナー(招待講演), 2017 年 6 月 30 日, 神戸大学(兵庫県・神戸市). 西政康, 大久保貴広, 山崎大, 高木英行, 黒田泰重, ミクロ孔性カーボンに対するプロトン吸着に伴う臭化物イオンの過剰吸着, 第 43 回炭素材料学会年会, 2016 年 12 月 8 日, 千葉大学(千葉県・千葉市). 大久保貴広, 細孔性炭素材料へのプロトンの吸着に伴う臭化物イオンの吸着促進効果, 第 9 回臭素化学懇話会年会, 2016 年 11 月 25 日, 佐賀大学(佐賀県・佐賀市).

T. Ohkubo, M. Nishi, M. Yamasaki, Y. Hirano, and Y. Kuroda, Surplus adsorption of anion species into carbon micropores assisted by coadsorption of proton, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月 23 日, 北海道教育大学(北海道・旭川市).

大久保貴広, 西政康, 板谷篤司, 黒田泰重, 単層 CNT 細孔内への Br イオンの選択的吸着現象, 第 35 回表面科学学術講演会, 2015 年 12 月 1 日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市).

西政康, 大久保貴広, 板谷篤司, 黒田泰重, 炭素ミクロ孔へのプロトン吸着に伴うアニオン種の過剰吸着, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 2015 年 11 月 19 日, 徳島大学(徳島県・徳島市).

T. Ohkubo, M. Nishi, T. Kusudo, and Y. Kuroda, Confined states of hydrated ion species in micropores of carbon, 13th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth(基調講演), 2015 年 8 月 20 日, 西安(中国).

[その他]

ホームページ等

<http://chem.okayama-u.ac.jp/~inorganic/index.html>

6. 研究組織

研究代表者

大久保 貴広 (OHKUBO, Takahiro)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 30385554