

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12249

研究課題名(和文) ナノ多孔質電極を用いた多成分電解質からのイオン種の分離

研究課題名(英文) Separation of ionic species from multi-component aqueous electrolytes by nanoporous electrodes

研究代表者

清原 健司 (Kenji, Kiyohara)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30344188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質電極中に電気化学的に吸着するイオンに特徴的な熱力学的振る舞いを利用することで多成分電解質中のイオン種を分離できるかどうかについて検討するため、分子シミュレーションによる理論的解析と、電気化学実験およびイオン濃度測定による実験的解析を行った。理論的解析では、イオンが多孔質電極の細孔の中に吸着するために越えなければならないポテンシャル障壁の高さが、イオン種・電極の細孔径・印加電圧等の条件に強く依存することが確認された。特に、一価と多価のイオンがこの手法で分離できる可能性が示された。実験的解析では、ポテンシャル障壁の高さが印加電圧に依存することなど、理論的解析と整合性のある結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、海水、鉱山水、工業排水を含むさまざまな「水」や電子廃棄物の溶出液などから特定のイオン種を選択的に回収する方法としては沈殿法などが用いられているが、使用する薬品や生成する二次的な廃棄物の量をより削減できる手法が求められている。本研究で検討している多孔質電極によるイオン種選択的吸着の手法は、省エネルギーで薬品を使わず、また廃棄物の減容も期待できることから、さまざまな多成分電解質から有害イオンの除去や有価イオンの再利用を行うための新しい技術になる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：To assess the possibility of separating ionic species from multi-component electrolytes by utilizing the characteristic thermodynamic behaviors of ions that are electrochemically adsorbed in porous electrodes, we made theoretical analyses by using molecular simulation and experimental analyses by using electrochemical and ion-concentration measurements. The theoretical analyses showed that the potential barrier that an ion needs to overcome in the process of being adsorbed in the porous electrodes strongly depends on the ion species, pore size of the electrode, and applied voltage. Specifically, it was shown that mono-valent and multi-valent ions could be separated by this method. The experimental analyses showed results consistent with the theoretical analyses, including that the potential barriers for a porous electrode with pores of sizes comparable to the ion size strongly depend on the applied voltage.

研究分野：分子シミュレーション

キーワード：多孔質電極 イオン種選択的吸着 分子シミュレーション 脱塩

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

細孔径がナノメートル程度の多孔質材料中に吸着する分子の熱力学的性質は、バルクにおけるものと大きく異なり、その細孔径に強く依存する。このような多孔質材料中の分子の性質は、ガス吸着法による細孔径分布の測定に応用されている。また、導電性のある多孔質材料のキャパシタの電極としての機能については、電極の細孔径がイオン径と同程度まで小さくなると電極表面積当たりのキャパシタンスが劇的に大きくなることが知られており、このことは電気化学キャパシタの電極の設計指針の一つとなっている。このような細孔径の小さい多孔質電極に特異的な熱力学的性質は、そこに吸着するイオンの径にも敏感に応答するはずであることから、多孔質電極によるイオンの電気化学的吸着の条件を選ぶことで、多成分電解質から特定のイオン種を選択的に多孔質電極に吸着させることができるのではないか、と我々は考えた。

多成分電解質からの特定のイオン種の回収は、有価元素の回収、有害元素の除去など(例えば、水道用水からの硝酸イオンの除去、工業排水からの重金属の除去、電子廃棄物の抽出液からの有価金属の回収による資源の再利用、放射能汚染水からの放射性元素の除去など)、さまざまな場面で必要となる。その手法としては現在、沈殿法、溶媒抽出法、吸着剤による吸着、イオン交換などが利用されている。これらの手法においては、多段階の酸塩基処理や多くの薬品の使用が必要であることや、大量の廃棄物が生成されることから、環境・エネルギーの両観点から高コストとなっている。これに対して、本研究で提案する細孔径がイオン径と同程度の多孔質の電極材料に特異的な現象を利用した選択的吸着の手法では、酸塩基処理や薬品を必要とせず、吸着材として用いる電極の消耗もほとんど無いことから、環境負荷が小さい。また、電気二重層の生成・消滅という可逆過程を利用することから、エネルギーコストも小さくて済む。

細孔径がナノメートル程度の多孔質の電極材料に電気化学的に吸着するイオンが特異的な熱力学的振る舞いを示す原理は、以下のように熱力学的に説明することができる。イオンが多孔質電極内部に吸着されるか否かは、エントロピーとエネルギーのバランスによって決まる。エントロピーの観点から見れば、細孔径が大きいほど、イオンが入れるスペースが大きく、細孔内に入りやすい。一方、エネルギーの観点からは、細孔径が小さい方がイオンに接する電極面の面積が大きくなって相互作用が強くなるため、細孔内に入りやすい。すなわち、細孔径の関数として、エントロピーとエネルギーは吸着のしやすさに関して真逆の影響を及ぼす。細孔径がイオン径と同程度の時は、エントロピーの効果とエネルギーの効果が拮抗するため、わずかなイオン径あるいは細孔径の変化に伴って、イオンが細孔内に入るか否かが反転する相転移が起こる。特に、電極とイオンの相互作用の強さは印加電圧によって制御できるため、電極によるイオン吸着の選択性は、イオン径/細孔径の比と印加電圧の二次元のパラメータで制御できると考えられる。この二次元のパラメータを適当に操作することによって、相転移によって多成分電解質から特定のイオン種を選択的に電極に吸着させることができると予測される。

2. 研究の目的

特定のイオンが使用されるキャパシタの開発において、イオン吸着の度合いが電極の細孔径によって変わることが示されているが、それならば逆に、特定の電極の細孔径に対しては、イオン吸着の度合いはイオン種によって変わるはずである。この差異を積極的に利用するならば、多成分電解質から特定のイオン種を選択的に電極に吸着させることができるはずである。本研究では、この原理によって、複数のイオン種を含む電解質からイオンを種別に分離する方法について検討する。具体的には、細孔径がサブナノメートルからナノメートルスケールの多孔質電極に電圧印加によってさまざまなイオン種が吸着するメカニズムを、さまざまなイオン種についてその構造的および熱力学的観点から解析する。手法としては、分子シミュレーションによる理論的解析と、電気化学実験およびイオン濃度測定による実験的解析を用いる。そしてこれにより、電極の細孔径および印加電圧の制御によって、多成分電解質中のどのようなイオン種が、どの程度の精度で電極に選択的に吸着するかを明らかにする。多孔質電極を用いて多成分電解質からイオンを選択的に吸着させる条件を特定することができるならば、それはさまざまな多成分電解質から特定のイオン種を選択的に回収し、有価元素の再利用と有害元素の除去を行うための新しい技術の創成につながると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 分子シミュレーションを用いた理論計算

分子シミュレーションの一手法である分子動力学を用いることにより、イオンが多孔質電極の細孔に吸着する際のメカニズムを、分子間相互作用の観点から解析した。

分子動力学は、対象となる系を構成する原子間の相互作用を規定して、それに従って各原子がニュートンの運動方程式に従って運動する様子を計算機で計算する手法である。この計算によって、各時刻における各原子の位置、速度、原子間に働く力などを計算し、記録することができる。そうして得られたデータは、力学的および熱力学的状態の解析に用いることができる。我々はこの手法を、スリット状の細孔を持つグラファイトと電解質水溶液で構成される系に適用し、イオンが多孔質電極の細孔に入る過程について解析した (図1)。

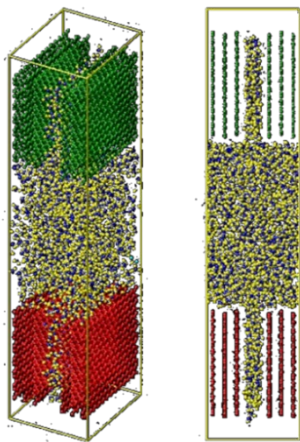


図1 分子動力学で用いた系の一例。赤と緑はグラファイトにスリット状の細孔を設けた電極で、その間に電解質水溶液がある。水分子は1440個ある。

(2) 電気化学実験およびイオン濃度測定

多孔質電極を正極および負極に用い、電解質にさまざまな二種のイオンを含む水溶液を用いて、正負電極間に電圧を印加してイオンを電極に吸着させた。電圧印加の前後で電解質水溶液中のイオンの濃度を測定し、その変化から電極へのそれぞれのイオンの吸着量を算出した。

4. 研究成果

(1) 分子シミュレーションを用いた理論計算

分子シミュレーションによって、イオンが電極の細孔内に入るために越えなければならないポテンシャル・バリアの高さを見積もった。(ポテンシャル・バリアの高さが高いほどイオンは電極に吸着しにくい。細孔径が十分大きくなると、このようなポテンシャル・バリアは存在しない。)ポテンシャル・バリアの高さは、イオン種・電極の細孔径・印加電圧によって異なることが分かった。特に、細孔径が8 Åの電極においては、一価のイオンは一定の確率で電極に吸着するのにに対し、二価および三価のイオンは電極に吸着する確率は極めて小さいと予測された(図2、図3)。これは、価数が大きいイオンは水和の力が強く、細孔内に入ろうとするときもイオンから水がなかなか離れないことから、第一水和殻が細孔内に入るための立体障害となるためである。ただし、同じ価数のイオンどうしの吸着のしやすさは似通っており、電極の細孔径や印加電圧の制御による吸着の選択性の制御には限りがあると予測された。

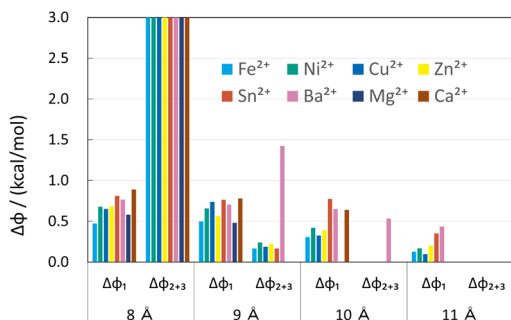


図2 0.5 V印加下で二価の金属イオンが細孔に吸着する際に越えなければならないポテンシャル・バリア。(縦軸において値が3.0以上は表示していない。)

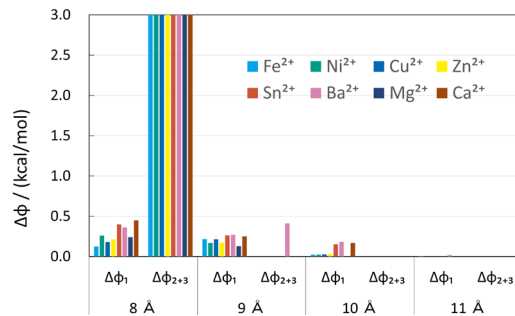


図3 1.0 V印加下で二価の金属イオンが細孔に吸着する際に越えなければならないポテンシャル・バリア。(縦軸において値が3.0以上は表示していない。)

(2) 電気化学実験およびイオン濃度測定

電気化学実験に用いる電極としては、KfilterとCNovelを用いた。Kfilterは10 Å以下の大きさの細孔を多く持つマイクロポラス・カーボンであり、これを電極に用いた場合には、電圧が2倍になると、吸着量は約4倍になった。一方、CNovelは細孔の大きさが150 Åまでの広い範囲で分布するメソポラス・カーボンであり、これを電極に用いた場合には、イオン吸着量は印加電圧にほぼ比例した。このことは、細孔径がイオン径と同程度の場合にはイオンが電極に吸着する過程で、電圧に依存した何らかのポテンシャル・バリアが存在し、細孔径が十分大きい場合にはそのようなポテンシャル・バリアが存在しないことを示す分子シミュレーションの結果と整合性がある。また、何れの電極材料を用いた場合でも、二種の同じ価数のイオンを含む電解質からのイオンの吸着量を測定したところ、片方のイオン種だけが電極に吸着するような条件は

見つけられなかった (図 4、図 5)。このことも、分子シミュレーションの結果と整合性がある。しかし、マイクロポーラス・カーボン電極を用いた場合の、価数が違うイオン種の混合水溶液について吸着の選択性についてはまだ調べられておらず、これについては今後の研究の結果が待たれる。

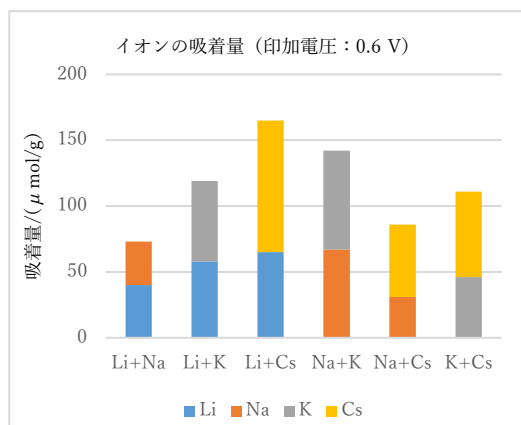


図 4 0.6 V 印加下の CA 測定における一価の二種混合電解質からの各金属イオンの Kfilter 電極の単位質量当たりの吸着量[μmol/g]。

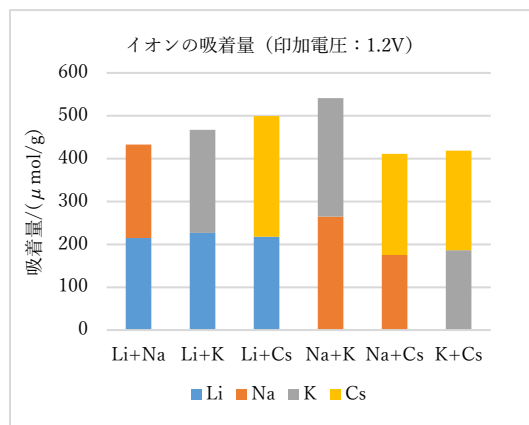


図 5 1.2 V 印加下の CA 測定における一価の二種混合電解質からの各金属イオンの Kfilter 電極の単位質量当たりの吸着量[μmol/g]。

(3) まとめ

本研究では、多孔質電極による電解質水溶液からのイオンの電気化学的吸着におけるイオン種選択性について、分子シミュレーションによる理論的解析と、電気化学実験およびイオン濃度測定による実験的解析を行うことによって調べた。

本研究によって、電極の細孔径および印加電圧の制御によって、多成分電解質中のどのようなイオン種をどの程度の精度で選択的に吸着することが可能であるかを明らかにすることができた。特に、細孔径が 8 Å 程度の多孔質電極を用いることにより、価数が一価のイオンと二価以上のイオンを分離できる可能性が示された。価数が同じイオンを選択的に吸着することは、本研究で扱った条件では困難であることが分かった。しかし、今後さらにさまざまな細孔径分布を持つ多孔質電極材料で同様の研究を進めることにより、同じ価数でも選択的吸着が可能であるような条件を見つけることができる可能性がある。特に、細孔径の分布がイオン径と同程度の大きさを中心にオングストローム・レベルの範囲に絞られた炭素材料が開発されれば、高いイオン種選択性を期待することができる。多孔質電極を用いて多成分電解質からイオンを選択的に吸着させる条件を特定することができるならば、それはさまざまな多成分電解質から特定のイオン種を選択的に回収し、有価元素の再利用と有害元素の除去を行うための新しい技術の創成につながると考えられる。

最後に、本研究は関西学院大学大学院理工学研究科の学生だった山本祐士氏、川合悠介氏とともに行ったものであること、そして本研究の遂行にあたっては、産業技術研究所の曾根田靖氏、小島敏勝氏ほか多くの方々のご協力を得たことを申し添える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川合祐介、清原健司
2. 発表標題 キャパシタ脱塩法における多孔質炭素電極への金属イオンの選択的吸着の特性調査
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 川合祐介、清原健司
2. 発表標題 キャパシタ脱塩法における多孔質炭素電極への金属イオンの選択的吸着の特性調査
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------