

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12274

研究課題名(和文) 低環境負荷を指向したメソ孔性ナノ炭素繊維を用いた水環境改善プロセス技術の開発

研究課題名(英文) Development of process for water environment improvement using mesoporous nanocarbon filaments toward low environmental

研究代表者

中川 清晴 (Nakagawa, kiyoharu)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：50421409

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)：電気二重層吸着による水処理技術は、電荷を物理的に蓄えるため、可逆的に充放電が可能でかつ寿命が長いことから、水中のイオン除去が可能である。従来は活性炭などのマイクロ孔性材料が使用されてきたが、希薄溶液中では、電気二重層の拡散二重層の厚みが増すので、マイクロ孔性材料では除去性能が低下する。そこで、ナノ炭素繊維の集合体であり繊維間にメソサイズの空隙を持つ新規炭素材料であるマリモナノカーボン(MNC)を合成し、電極材料としての適応を試みた。希薄イオンを吸脱着する上では、マイクロ孔性材料よりもメソ孔性材料が優れており、希薄イオンの除去に有効であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水資源の確保は、世界的に社会生活や地球環境保全にとって重要な問題である。今までこれらの除去対策として、イオン交換、逆浸透膜、活性炭素吸着法などが採用されている。しかし、これらは再生処理が必要で除去作業やコストを使用エネルギーを低減する必要がある。電気二重層の原理を用いた水処理技術は、電極の再生利用が容易であり、上述の従来の技術と比較すると特に希薄溶液の処理において優れたエネルギー効率を示す。希薄イオンを吸脱着する上では、マイクロ孔性材料よりもメソ孔性材料が優れており、電極に用いたメソ孔性マリモナノカーボンの表面改質による電気容量の増加は、特にメソ孔性材料に対して有効であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Water treatment technology based on electric double-layer adsorption is capable of removing ions from water because of its reversible charge-discharge capability and long lifetime due to the physical storage of electric charge. Microporous materials such as activated carbon have been used, however in dilute solutions, the removal performance of microporous materials decreases due to the increase in the thickness of the diffusion double layer of the electric double layer. Therefore, we synthesized Marimo nanocarbon (MNC), an aggregate of nanocarbon filaments with meso-sized voids between the filaments, and attempted to apply it as a novel electrode material. The mesoporous material is superior to the microporous material in adsorption and desorption of dilute ions, suggesting that the mesoporous material is more effective for the removal of dilute ions.

研究分野：ナノ炭素材料合成

キーワード：水処理 電気二重層 マリモナノカーボン メソ孔 希薄イオン

1. 研究開始当初の背景

水資源の確保は、世界的に社会生活や地球環境保全にとって重要な問題である。我が国では、アンモニウム、硝酸、燐酸などの化合物、塩素化合物やフッ素などのハロゲン系物質が有害物質として制限されているが、湖沼や内湾の富栄養化、都市河川の汚濁、地下水汚染、微量化学物質による水質汚染はますます進行すると考えられる。

富栄養化の進行に伴って毒性藻類が発生したり、微量化学物質の流出が広域化すると、飲料水の確保が危うくなることも予想される。今後、水質基準の基準値が引き下げられるとともに微量汚染物質を中心に項目数が大幅に増えると考えられ、その対策が急務である。他方、我々の実生活や産業界において水環境に関する重要な課題の一つに硬水の軟水化も重要な課題である。

水中の硬度成分は、熱や濃縮により炭酸やケイ素と結合してスケールを生成し、日常生活においては水道管や住宅の排水管などの劣化を速め、洗濯機などの家電の寿命や効率を著しく低下させ、産業界では、ボイラーや熱交換器に付着したスケールが熱交換率を悪化させるなどの問題がある。従来からこれらの除去対策として、イオン交換、逆浸透膜、活性炭素吸着法などが採用されている。しかし、イオン交換膜やRO膜は薬品を使用した再生処理が必要で除去作業やコストを使用エネルギーを低減する必要がある。従来の活性炭吸着法は、マイクロ孔性(< 2 nm)の活性炭は大きな内部表面と被吸着物質間に作用する分子間引力、静電引力によって有機化合物を選択的に補足する。しかしながら廃水中に含まれる鉛、銅、亜鉛、カドミウム、クロム、水銀、砒素などの重金属類の除去、とりわけ、希薄水溶液中に存在する ppm レベル、あるいは福島原発事故による極微量の Cs イオン、Sr イオンに対してはほとんど無力である。

2. 研究の目的

電気二重層の原理を用いた水処理技術は、電極の再生利用が容易であり、上述の凝集沈殿法、イオン交換法、逆浸透法など従来の技術と比較すると、特に希薄溶液の処理において優れたエネルギー効率を示す。これまでの研究で活性炭などの従来のマイクロ孔性材料(< 2 nm)は、希薄溶液中では二重層重なり効果¹⁾などにより、ほとんど無力であることを明らかにし、メソ孔性材料(2 ~ 50 nm)が有効であることを報告した。希薄溶液においては、例えば 0.01 M の NaF 水溶液では電気二重層内の拡散層の厚みがおよそ 3 nm となり、2 nm 以下のマイクロ孔内では良好な電気二重層は形成できず、微細細孔を持つ高比表面積な電極材料は機能しない。一方、メソ孔性(2 ~ 50 nm)材料では細孔内で十分に良好な電気二重層を形成することが可能である。よって、従来のマイクロ孔性の炭素材料に代わる制御された細孔径の大きなメソ孔性材料の合成法の開発が急務で、電気二重層吸着を用いたより効率的な希薄イオンの新しい除去方法や材料が求められている。

本研究では、ナノ炭素繊維集合体であるマリモナノカーボン(MNC)を合成し、MNCの繊維間にメソサイズの空隙が存在するので、そのメソ空間は物質移動に有効であると考え、電気二重層の原理を用いた水処理用電極材料としての適応を試みた。

MNCを構成するカーボンナノフィラメント(CNF)表面に含酸素官能基を導入することで親水性の向上に着目した。表面改質を行ったMNCをEDLCの電極材料に用いてCsClの吸脱着特性の評価を行った。

3. 研究の方法

3.1. Ni/O-dia 触媒の調製

MNCの合成触媒は、担体材料に酸化ダイヤモンド(O-dia), Ni(前駆体: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)比率が全重量の 5 wt% となるように水溶液中で含浸法により担持させた(40 °C, 6 h)。その後、空気雰囲気下で 450 °C まで 10 °C/min で昇温し、5 h 保持した。

3.2. CCVD 法による MNC の合成

調製した触媒を横型回転式流動層反応装置に仕込み、 N_2 雰囲気下で 500 °C まで昇温し、 C_2H_4 雰囲気下に切り替え 30 min 保持して合成した。

3.3. 試料の調製

MNCの表面状態の改質は、液相酸化(97 % $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 1:1$ の溶液中、室温、48 h)を行った。比較材料として、マイクロ孔性活性炭の YP50F を用いた。(以後、MNC-N, YP50F-N と表記する。)

3.4. 電極材料の物性評価

表面構造の観察を FE-SEM で、内部構造の観察を TEM、表面官能基の分析を XPS 測定、表面の極性及び水への分散性の評価を電位測定により行った。また、比表面積及び細孔特性の評価は 77 K 窒素吸脱着測定から得られた吸脱着等温線を用い、比表面積は BET 解析、マイクロ孔容積は DA 法、メソ孔容積及び細孔径分布図を BJH 法より求めた。

2.5. 電気化学特性の評価

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定より各種電極材料の電気化学特性を評価した。測定条件は走査電圧: -0.2 ~ 0.6 V、掃引速度: 1 mV/sec で 3 サイクル行い CV 曲線を得た。

イオン吸脱着実験は、 $5 \times 5 \times 0.05$ cm の電極シートを作製し、小型通液装置を組み立て、1 mM CsCl、 CaCl_2 溶液を調製してイオン吸脱着実験を行った。飽和吸着状態に達するまで物理吸着(無電圧下、2 h)を行い、飽和吸着時の溶液の電気伝導度から、除去操作(1 V 10 min)、濃縮操作(0 V 10 min)を行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に各 MNC の SEM 像を示した。未処理および表面酸化処理を施したいずれの MNC も直径 20 ~ 50 nm の繊維状の炭素繊維が確認でき、繊維間空隙による細孔の発達が確認できた。表面改質による繊維径、繊維長に違いは確認されなかった。

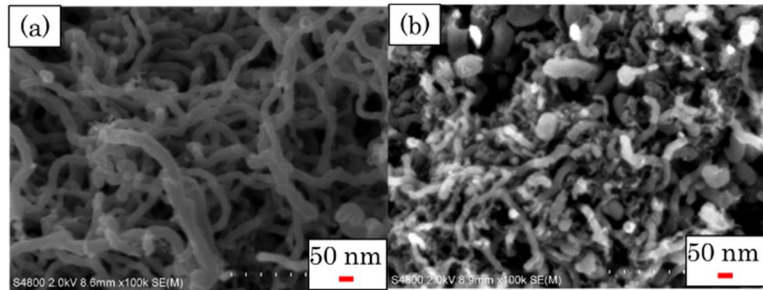


Fig. 1 SEM image of each MNC. (a: MNC, b: MNC-N)

Fig. 2 に MNC の TEM 像を示した。TEM 像から、合成した CNF の内部構造は、六角網面の配向方向が繊維軸に対して角度を持って配向しているカップ積層型であり、反応性の高いエッジ面が露出していることが確認された。

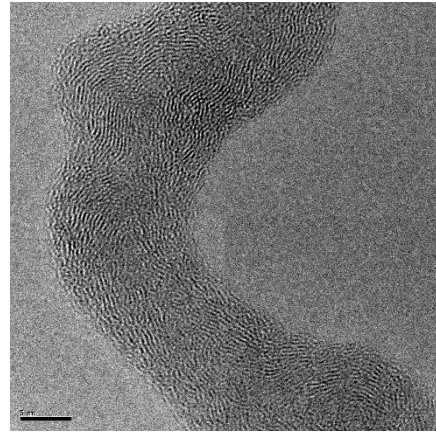


Fig. 2 TEM image of MNC.

Table 1 に各サンプルの比表面積及び細孔特性を示した。いずれの MNC においても、メソ孔の発達し、YP50F はマイクロ孔の発達が確認できた。MNC-N と MNC の間では比表面積及びメソ孔割合に大きな変化はなかった。一方、YP50F-N は、未処理の YP50F よりも比表面積が大きく減少した。これは、マイクロ孔内に含酸素官能基が生成し、細孔を閉鎖したためであると考えられる。

Table 1 Surface areas and pore properties of samples.

Sample	SBET [m ² /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{meso} /V _{micro} +V _{meso} [%]
MNC	174	0.06	0.43	87
MNC-N	159	0.06	0.37	87
YP50F	1620	0.70	0.16	18
YP50F-N	1403	0.68	0.14	17

各 MNC の表面官能基を分析するために XPS 測定を行った。Table 2 に C 1s 軌道のスペクトルを解析して得られた表面官能基割合を示した。酸化処理によってフェノール性水酸基の割合が減少し、カルボニル基及びカルボキシル基の割合が増加したことがわかった。これは、酸化のメカニズムと一致した。各サンプルのイオン交換水中における ζ 電位を Table 2 に示した。いずれのサンプルも ζ 電位が負であることから、表面が負に帯電していることがわかった。これは、酸性官能基であるフェノール性水酸基やカルボキシル基によるものと考えられる。MNC-N 及び YP50F-N は、未処理のサンプルよりも ζ 電位の絶対値が大きいことから水への分散性が向上したことがわかった。これは、水に対して親和性の高いカルボキシル基の割合が増加したためであると考えられる。

Table 2 Atomic content of various carbon bonding taken from deconvoluted C 1s spectra and ζ potential of each sample.

Sample	C-C [%]	-OH [%]	-O- [%]	C=O/CHO [%]	COOH [%]	ζ potential [mV]
MNC	77.4	18.2	1.3	1.1	2.0	-41
MNC-N	77.5	13.4	3.4	2.1	3.6	-45
YP50F	75.3	13.9	4.0	2.8	4.0	-50
YP50F-N	75.5	8.7	6.8	4.2	4.8	-55

Fig. 3 に MNC と YP50F の 1 mM CsCl 及び CaCl₂ における CV 曲線を示した。EDL の理想的な分極を示す場合は CV 曲線の形が対照的な長方形になるとされている²⁾。Fig. 3 の結果より、いずれの MNC も CV 曲線が長方形に近いことから良好な EDL が形成されたと考えられる。

Table 3 に各電解質(1 価: 1 価, 2 価: 2 価)を用いた場合の各濃度における拡散二重層の厚みを示した。1 mM の CsCl, CaCl₂ 溶液におけるの拡散二重層の厚みはそれぞれ 9.6 nm, 4.8 nm と推算され³⁾、メソ孔の存在により MNC は、良好な EDL が形成できたと考えられる。一方、YP50F はマイクロ孔内で拡散二重層が重なり、良好な EDL が形成できなかったため、CV 曲線の形が崩れたと考えられる。また、放電走査時における各サンプルの電気容量を Table 3 に示した。MNC-N 電極は未処理の MNC 電極よりも高い電気容量を示した。この理由として、親水性の向上によりメソサイズの細孔が有効に活用されたためであると考えられる。

Fig. 4 に表面改質を行った MNC 及び YP50F の 1 mM CsCl における CV 曲線を示した。MNC-

N の CV 曲線は対照的な長方形の形を維持し、CV 曲線で囲まれた面積が大きくなっていることから、良好な EDL を形成でき、電気容量が増大したことがわかった。これは、表面官能基によって親水性が向上し、メソ孔が有効に活用できたためと考えられる。一方、YP50F-N の CV 曲線は、未処理の YP50F の CV 曲線と比較して、CV 曲線の形状が木の葉型となった。これはマイクロ孔内に生成した含酸素官能基によってイオンの拡散が妨げられ、良好な EDL が形成できなかったことが原因と考えられる。また、各 MNC のアニオンの脱離過程における CV 曲線のゆがみは、電極表面とアニオンとの相互作用によるものと考えられる。

Fig. 4 に表面改質を行った MNC 及び YP50F の 1 mM CsCl における CV 曲線を示した。MNC-N の CV 曲線は対照的な長方形の形を維持し、CV 曲線で囲まれた面積が大きくなっていることから、良好な EDL を形成でき、電気容量が増大したことがわかった。これは、表面官能基によって親水性が向上し、メソ孔が有効に活用できたためと考えられる。一方、YP50F-N の CV 曲線は、未処理の YP50F の CV 曲線と比較して、CV 曲線の形状が木の葉型となった。これはマイクロ孔内に生成した含酸素官能基によってイオンの拡散が妨げられ、良好な EDL が形成できなかったことが原因と考えられる。また、各 MNC のアニオンの脱離過程における CV 曲線のゆがみは、電極表面とアニオンとの相互作用によるものと考えられる。

Fig. 5 に各サンプルの溶液伝導度と時間の関係を示した。MNC-N は YP50F よりも優れたイオン吸脱着性能を持つことがわかった。この結果は、Fig. 4 の結果と一致し、良好な EDL が形成できたことに起因すると考えられる。

まとめ

メソ孔性の MNC は、1 mM の CsCl および CaCl₂ の溶液において良好な EDL を形成した。また、含酸素官能基の導入による親水性の向上によってメソ孔性の MNC は、良好な EDL を維持し、さらに電気容量が増加した。MNC-N は、これらの電極材の中で最も優れた吸脱着性能を示した。以上より、希薄イオンを吸脱着する上では、マイクロ孔性材料よりもメソ孔性材料が優れており、表面改質による電気容量の増加は、特にメソ孔性材料に対して有効であることが示唆された。

【参考文献】

- 1) S.Porada et al., J. Prog. Mater. Sci., 58 (2013)1338-1442
- 2) A. Yamashita, S. Minoura, T. Miyake, N. Ikenaga and, H. Oda, TANSO 248 (2011) 194-2013
- 3) K. K. Mahanta, G. C. Mishra, M.L. Kansal, Applied Clay Science. 59 (2012) 1-7

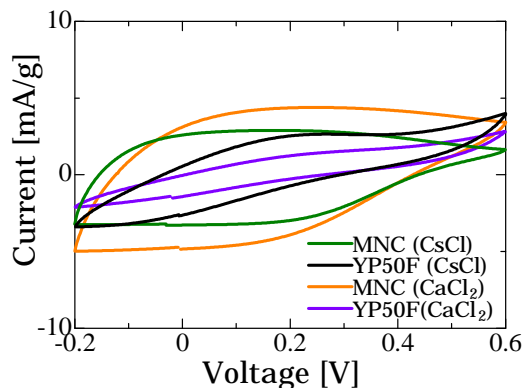


Fig. 3 CV curve of each sample at 1 mV/sec.

Table 3 Electric double layer thickness.

Ionic valence	Electric double layer thickness
[-]	[nm]
1	9.6
2	4.8

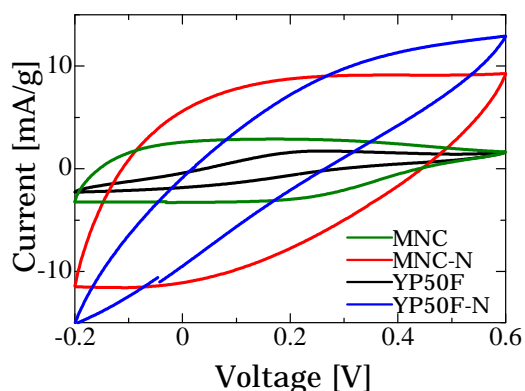


Fig. 4 CV curve of each sample at 1 mV/sec.

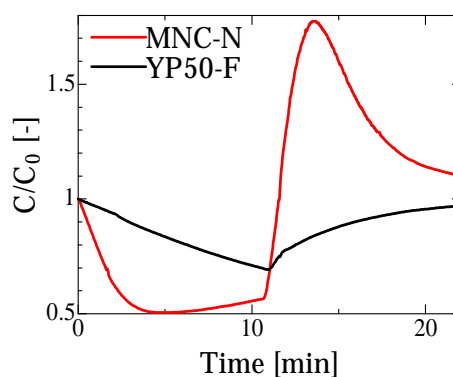


Fig. 5 Relationship between time and electric conductivity.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Akiyama, K. Nakagawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Effect of Mesopores in the Marimo NanoCarbon Anode Material on the Power Generation Performance of Direct Glucose Fuel Cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon Trends	6. 最初と最後の頁 100058-100062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cartre.2021.100058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Nishimura, N. Nakatani, K. Nakagawa	4. 巻 25
2. 論文標題 Role of Solution Structure in the Electrochemical Intercalation of Ca ²⁺ into Graphite Layers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 2495-2501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-021-05024-7	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 程 冉冉, 中嶋 直矢, 野々村 成人, 小田 廣和, 中川 清晴	4. 巻 297
2. 論文標題 電気二重層の原理を用いた自然通水による硬度成分の除去に関する研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 炭素	6. 最初と最後の頁 65-69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2021.65	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 秋山 慎伍, 豊田 桃子, 中川 清晴	4. 巻 297
2. 論文標題 グルコースオキシダーゼを固定化したカップ積層型CNFを用いたバイオセンサ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 炭素	6. 最初と最後の頁 70-75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2021.70	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 岡村翼、程冉冉、中川清晴
2. 発表標題 多価イオンを用いた電気二重層キャパシタにおける電極材料としてのカーボンクライオゲルの評価
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 程冉冉、岡村翼、中川清晴
2. 発表標題 カーボングルのメソ孔構造が電気二重層キャパシタのレート特性に与える影響
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 薮谷佳樹、蒲生西谷美香、中川清晴
2. 発表標題 マリモナノカーボンを用いた DMFC 用 Pt ベースカソード触媒における Ni の添加効果によるサイクル 特性の向上
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田晃宏、蒲生西谷美香、中川清晴
2. 発表標題 繊維径の異なるマリモナノカーボンを用いた直接エタノール燃料電池用負極触媒の検討
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎敦也、中川清晴
2. 発表標題 Mg イオン二次電池用負極材におけるマリモノカーボンの応用
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田晃宏、中川清晴
2. 発表標題 繊維径の異なるマリモノカーボンを用いた DEFC 用負極触媒の開発
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎秀三、中川清晴
2. 発表標題 カルシウムイオン二次電池用負極材としてマリモノ カーボンの応用
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野麟太郎、中川清晴
2. 発表標題 マリモノカーボンを用いたアスコルビン酸燃料電池用アノード電極材の開発
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akiyama, K. Nakagawa
2. 発表標題 Effect of Mesopores of Marimo Nano Carbon Anode Material on Power Generation Performance of Direct Glucose Fuel Cell
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Nishimura, K. Nakagawa
2. 発表標題 Development of Negative Electrode for Calcium Ion Battery Using Marimo Nano Carbon
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Okamura, K. Nakagawa
2. 発表標題 Application of Porous Carbon Material As Electrode Material of Polyvalent Cation Electric Double Layer Capacitor (EDLC) for High Capacity
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藪谷佳樹, 中川清晴
2. 発表標題 マリモノカーボンを用いた直接メタノール燃料電池用Ptベースカソード二元触媒の開発
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 直接エタノール燃料電池用マリモノカーボン担持Pt-Snアノード触媒の開発
2. 発表標題 柴田晃宏, 中川清晴
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 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
---------	---------