

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651066

研究課題名(和文)新規三次元炭素基電気活性膜電極の創生による金属イオンの連続電気化学分離法の開発

研究課題名(英文) Fabrication of novel electrically switched ion exchange films on three dimensional carbon electrodes for the continuous separation of metal ions

研究代表者

官 国清 (GUAN, GUOQING)

弘前大学・学内共同利用施設等・准教授

研究者番号：90573618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学的に制御されるイオン分離法を用いて、セシウムイオンを汚染水から高効率の除去できる技術の開発を目的とし、高選択性・高安定性が有する新規三次元炭素基電気活性膜電極を創成した上で、模擬汚染水中のセシウムイオンの吸着・脱着実験を行った。得られた膜はセシウムイオンの吸着率が98%以上、脱着率が90%以上を達成し、高い選択性と安定性も示した。また、膜の金属イオン分離機構、分離特性と操作条件等についても明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, nickel hexacyanoferrate (NiHCF) film was deposited on carbon fiber and/or three dimensional carbon felt and used as electrically switched ion exchange(ESIX) materials for the separation of toxic metal ions from wastewater. The film fabrication conditions were optimized and the ESIX film with stable and insoluble structure were obtained. It is found that over 98% of cesium ions was adsorbed on the film and over 90% of the adsorbed ions was effectively desorbed from the film by changing the applied voltage. This process was repeated for over 200 times but the separation ability of the film was almost remained. Furthermore, the film showed high selectivity for the separation of cerium ions over other co-existed metal ions. The separation mechanism and the relationship between the separation factor and the operation conditions were also clarified. It is expected that this developed method can be taken as a promising technology for actual wastewater treatment.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：セシウムイオン除去 電気活性膜 吸着 脱着 選択性 安定性 NiHCF膜 電気化学

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故による放射性物質の中で、長期的に問題となるのは半減期が約2年のセシウム134と、半減期が約30年のセシウム137の二種類の放射性物質であり、その効率的に除去することは焦眉の急である。今、日本ではセシウムを選択的に吸着する機能を持つ吸着剤として、天然鉱石(ゼオライト、スメクタイト、バミキュライト、鉄系鉱物、炭化物、層状複水酸化物)、プルシアンブルー顔料、グラフト重合体、クラウンエーテル、タンパク質などが用いられた吸着除去技術を精力的に開発されているが、吸着材から除去後のセシウムを回収した際、希硝酸などの使用が必要であるため、大量の二次汚染物を生じることになってしまう。この問題を解決するため、LilgaらはESIX(Electrically switched ion exchange)法により金属イオンの分離と回収方法を考案した。この方法はイオン交換と電気化学を組み合わせ、低酸化還元電位制御より電極に金属イオンを選択的に吸着かつ可逆的に脱着できる。また、吸着した金属イオンの脱着は電気で制御され、溶液中の金属イオン濃度との関係が全くないため、脱着用溶液は目標金属イオンの飽和状態までに使える。従って、セシウムイオンを除去する場合、最少量の回収液でセシウムイオンを最大限まで濃縮することが可能である。しかし、高選択性・高安定性・大イオン交換容量が有する高電気活性膜電極の開発はESIX技術応用の鍵となる。これまで、多くの研究者はヘキサシアノ鉄酸ニッケル(Nickel Hexacyanoferrate, NiHCF)イオン交換膜を電極表面に被覆して、セシウムイオンの除去実験を行った結果、NiHCF膜は優れたセシウムイオン選択吸着性を示されたものの、イオン交換容量、安定性、イオンの脱着性及び被覆強度などの問題がまだ解決されていない。研究代表者らは中国太原理工大学の研究者との共同研究で、三次元多孔質構造の炭素フェルト上にNiHCF膜を被覆し、連続のセシウムイオン吸脱着実験を行った。その結果、吸着効率が96%を達成したが、脱着効率は65%しか得られなかった。また、ニッケル発泡金属電極上に被覆したNiHCF膜と比べ、イオン交換容量は160倍も高い結果が得られた。これから脱着効率を格段に高くするために、イオン拡散抵抗を更に小さくする電気活性膜電極の開発が必要である。

2. 研究の目的

福島原発事故により大量に放出された放

射性物質が大きな環境問題となり、この問題を解決するため、放射性セシウムを生活環境の中から高効率な除去技術の開発は必要不可欠である。本研究では、電気化学的に制御されるイオン分離法(ESIX)を用いて、放射性セシウムを汚染水から高効率的に除去できる技術の開発を目的とし、高選択性・高安定性・大イオン交換容量が有する新規三次元炭素基電気活性膜電極を創成した上で、非放射線セシウムを含有する模擬溶液を対象として、連続吸脱着実験によりセシウムイオンの分離特性を評価し、セシウムイオン選択吸着と脱着両方の効率とも99%以上を達成することと、長時間運転した後も分離効率を維持すること(減少率<0.1%)を目標とする。

3. 研究の方法

3.1 電気活性膜の形成方法

高選択性・高安定性・大イオン交換容量が有する高電気活性膜電極を得るため、本研究では、(1)パルス電着法によるNiHCF膜を炭素繊維表面の被覆は図1に示す三電極式電気化学システムによって行った。Pt板に固定した炭素繊維(東レ、トレカ®系、T300)を作用電極とし、カウンター電極はPt網を用いた。参照電極として飽和Ag/AgClを使用した。パルス電着用電解室は新たに作ったNiSO₄-K₃Fe(CN)₆-Na₂SO₄混合溶液を用いた。作用電極にパルス電圧(0.2~0.7V)を周期的に印加し、印加電圧やパルス周期数などによる膜の形成への影響を調べた。(2)化学沈着法により三次元カーボンフェルトの上にポリピロール(Polypyrrole, PPy)膜とNiHCF膜を形成し、SEM-EDXで膜の構造を評価した。

3.2 膜の電気化学特性の測定

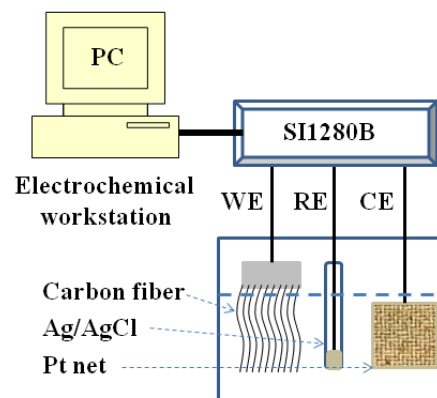


図1 パルス電着用実験装置

図1に示す三電極式電気化学セルを用い、ESIX プロセスを行う前後の電気活性膜電極を作用電極とし、 $1\text{molL}^{-1}\text{KNO}_3$ または $1\text{molL}^{-1}\text{CsNO}_3$ の静止溶液中、 25mVs^{-1} の掃引速度でサイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry; CV) 測定を行った。

3.3 電気活性膜を用いてヨウ素イオン及びセシウムイオンの同時分離実験

CsI 溶液中において PPy 膜電極 (アノード) 及び NiHCF 膜電極 (カソード) を用い、ヨウ素イオン及びセシウムイオンの同時分離実験を行った。また、CsI と NaCl の混合溶液 (NaCl/CsI のモル濃度比 = 100) を用いて、PPy 及び NiHCF 電気活性膜のイオン選択吸着性を評価した。

4. 研究成果

4.1 炭素繊維の表面に形成した NiHCF 膜の SEM-EDX 分析結果

図2には炭素繊維表面に被覆した NiHCF 膜及び膜断面の SEM と EDX 分析結果を示し、炭素繊維の表面で NiHCF 膜を均一に被覆されたことを確認した。

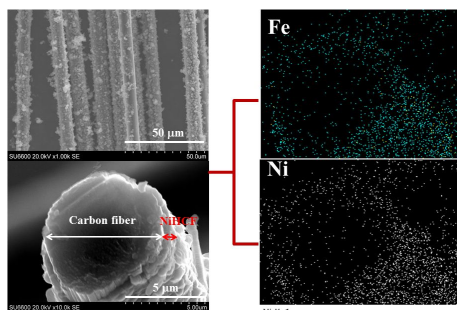


図2 炭素繊維表面に被覆した NiHCF 膜断面の SEM と EDX 分析結果

4.2 NiHCF 膜/炭素繊維電極の電気化学的特性

電着法で電気活性膜を合成した際に、パルス電圧の印加サイクル数を一定値にした後、印加電圧による膜の電気化学的特性に及ぼす影響を調べた。図3にその結果を示し、印加電圧の増加に伴い、膜の電荷容量も増加した。また、 0.6V の膜の CV 曲線の右に一つ電流ピークが現れたが、 0.7V の膜の CV 曲線にはこのピークは小さくなった同時に左にはもう一つ電流ピークが現れ、 0.8V の膜の CV 曲線にはこのピークはなくなり、左の電流ピークだけが残っていた。ここで、右と左のピークは可溶性構造 (不安定性がある) と不可

溶構造 (安定性がある) の NiHCF を示すと考えられる。つまり、 0.8V の膜はほかの膜と比べて、より安定性の構造を持っていた。また、順方向で電位を掃引した時、電流の変化は NiHCF 膜中の Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化された同時に膜中の K^+ イオンを溶液へ放出されていることと対応していたと考えられる。一方、逆方向で電位を掃引した時、NiHCF 膜中の Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元された同時に溶液中の K^+ イオンを膜中に吸着されていたと考えられる。

4.3 電着膜の安定性

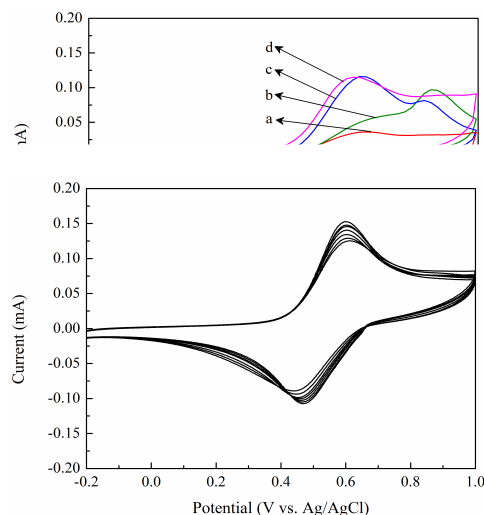


図4 8V、3000 サイクルの膜の 200 回 CV 循環測定で得られた CV 曲線

図4に示した 0.8V の膜を用い、 $1\text{molL}^{-1}\text{KNO}_3$ 溶液中 0.025Vs^{-1} の掃引速度で 200 回の CV 測定を行った結果、図4に示すように膜のイオン交換能力は殆ど変わらなかった。

4.4 Cs^+/I^- 同時吸着・脱着特性

化学沈着法で合成した電気活性膜を用いてヨウ素イオン及びセシウムイオンの同時吸着実験を行った。図5に示すように、NiHCF 膜上の Cs^+ 吸着に対して、印加電圧の増加に伴い、吸着量及び吸着速度が共に増えた。 3V の場合、NiHCF 膜の Cs^+ の吸着量は 99.3mg/g に達した。一方、PPy 膜上の I^- 吸着に対して、印加電圧は 2V までに増加した時、吸着量及び吸着速度が共に増えたが、 3V に上げた時、吸着量及び吸着速度が逆に減った。その原因は高印加電圧をかける場合、一部の I^- が過酸化され、 I_2 分子になってしまった。そのため、実験中溶液の色が変わった。 I_2 分子の生成のため、 I^- の吸着に不利になったと考えられる。したがって、最適な印加電圧は 2V であった。この場合、PPy 膜の I^- の吸着量は 95.4mg/g に達した。

また、Cs⁺/I⁻を飽和吸着した膜が2mM NaCl溶液中の脱着特性を調べた結果、印加電圧が

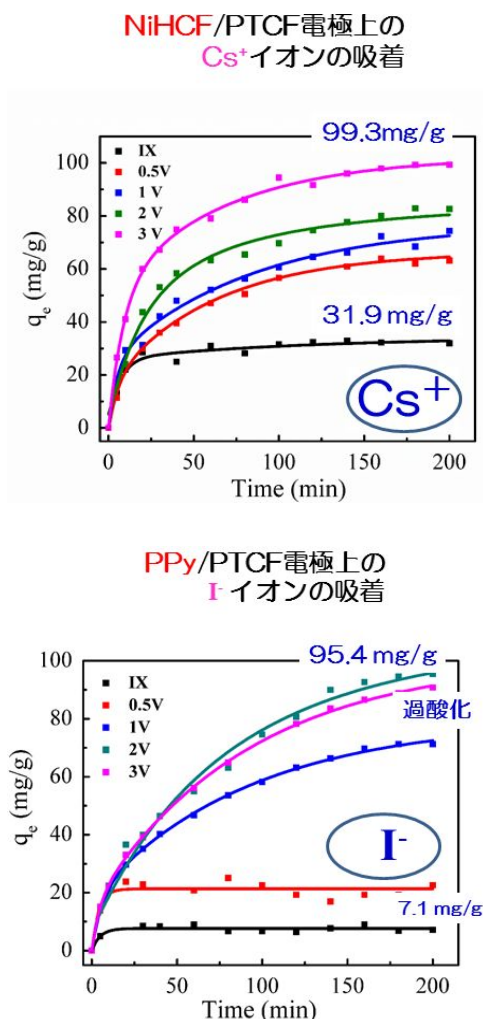


図5 印加電圧がCs⁺/I⁻同時吸着に及ぼす影響

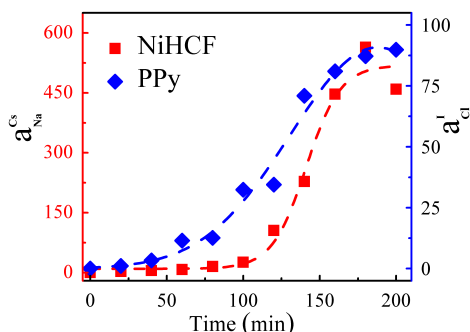


図6 Cs⁺・I⁻イオンの選択吸着特性

2Vとした時、2時間内、90%のCs⁺イオンはNiHCF膜から脱着された。一方、約76%のI⁻イオンはPPy膜から脱着された。

4.5 Cs⁺・I⁻イオンの選択吸着特性

0.05mM CsI 及び 0.5mM NaCl を含有する溶液を用いて、NiHCF 膜と PPy 膜におけるCs⁺・I⁻イオンの選択吸着特性を評価した。図6にその結果を示し、Cs⁺イオン対Na⁺イオンの分離係数及びI⁻イオン対Cl⁻イオンの分離係数は459及び90に達した。

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1件)

Bin Sun, Xiaogang Hao, Zhongde Wang, Guoqing Guan, Zhonglin Zhang, Yue Li, Shibin Liu, Separation of low concentration of cerium ion from waste water by electrochemically switched ion exchange method, Journal of Hazardous Materials, 査読有, Vol.233-234, 2012, pp. 177-183, http://ac.els-cdn.com/S0304389412007170/1-s2.0-S0304389412007170-main.pdf?_tid=f200b1dc-cd44-11e3-abb6-00000aacb362&acdnat=1398518355_bb6338543ee06ef5163a3c3514532c4a

[学会発表](計4件)

官国清, Senliang Liao, Xiaogang Hao, 阿布里提, “電気活性イオン交換膜を用いて低濃度ヨウ素イオン及びセシウムイオンの同時除去,” 日本化学工学会第79回年会、岐阜大学、2014年3月18-20日

Guoqing Guan, XG Hao, ZD, Wang, A. Abuliti, “Electrodeposition of nickel hexacyanoferrate on carbon fiber for the separation of metal ions,” 9th World Congress of Chemical Engineering, Coex, Seoul, Korea, Aug.18-23,2013

官国清, 馬宇飛, X. Hao, Z. Wang, 阿布里提, “パルス電着法による電気活性膜の創製とその応用,” 日本化学工学会第78回年会、大阪大学、2013年3月17-19日。

官国清, B. Sun, X. Hao, 阿布里提, “三次元カーボンフェルト担持したNiHCF電気活性膜によるセシウムイオンの連続分離特性,” 化学工学会第44回秋季大会、東北大学、2012年9月19-21日

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://njrise.cc.hirosaki-u.ac.jp/guan-guoqing?lang=en>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

官 国清 (GUAN Guoqing)

研究者番号：90573618

(2)研究分担者

阿布 里提 (ABU Liti)

研究者番号：70565374

(3)連携研究者

()

研究者番号：