

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340081

研究課題名(和文) ナノ炭素材料を利用した水環境改善を目指したイオン除去・回収プロセス技術

研究課題名(英文) Development of ion removal technology from dilute aqueous solution using nano carbon materials

研究代表者

中川 清晴 (Nakagawa, Kiyoharu)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：50421409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：従来の技術などでは除去・濃縮が困難な希薄なイオンを新規ナノ炭素材料を合成して、電気二重層吸着の原理を適応した除去プロセスの電極に用いることで極微量イオンの吸着・除去を試みた。本研究ではマイクロ孔より大きいメソ孔に着目し、メソ孔を制御したナノ炭素繊維を高密度で球状に合成し、合成した材料を電極に使用して希薄なセシウムイオンの吸着および脱着の性能評価を行った。極めて希薄な0.1mMのCsCl溶液でのCV測定による電気化学特性を評価した結果、およそ30nmのメソ孔をもつ球状ナノ炭素集合体では極めて希薄な条件にもかかわらず良好な電気二重層が形成され、希薄なイオンの除去・濃縮を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：The dilute aqueous solution treatment technology applied principle of Electric Double Layer (EDL) is an ion removal process for low environmental burden and energy saving. With more dilute solutions, non-ideal EDL was formed small regions of pore diameter such as a micropore (below 2nm) because of the overlapping effect of diffusion layer. In this study, Mesoporous carbon nanofilament (CNF) was synthesized by Catalytic Chemical Vapor Deposition process at a relatively mild temperature. Synthesized CNF applied as electrode material of electric double layer capacitor to remove Cs ion dissolved in dilute aqueous. CNF could maintain a high capacitance in dilute aqueous compared with microporous carbon (activated carbon). It was found that the capacitance of CNF per the unit surface area is higher than activated carbon. Mesoporous CNF is suitable for improvement of the rate characteristics of electric double layer capacitor to remove Cs ion dissolved in dilute aqueous.

研究分野：ナノ炭素材料合成

キーワード：希薄イオン ナノ炭素繊維 電気二重層 セシウムイオン メソ孔 除去・濃縮

1. 研究開始当初の背景

(1) 水資源の確保は、社会生活や地球環境保全にとって重要な問題である。世界的な水不足や水質悪化の進行など、水環境のトータルバランスの維持が困難になってきている。環境負荷が水の自然的循環における浄化能力を超えることの無いよう、水利用の各段階における負荷を低減して水域生態系を保全する等の対策が必要である。我国での排水基準値は厳しく規制され、アンモニウム塩、硝酸塩、磷酸塩、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。特に窒素やリンなどを含む富栄養化原因物質に対する規制、上水道中の鉛イオンの健康基準がより一層厳しくなることが予想される。加えて、福島原発事故による極微量の放射性セシウムイオンおよびストロンチウムイオンの除去が緊急の課題となっている。また、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たり、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。

(2) これまでに、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。活性炭素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、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 レベルやそれ以下のセシウム、ストロンチウムなどに対しては、活性炭などのマイクロ孔性材料は単なる表面へのイオン吸着が支配的であるため有効に除去できない。電位二重層吸着においても、特に希薄溶液中ではマイクロ孔内でのイオンの二重層重なり効果などにより良好な電気二重層が形成できない為、ほとんど無力である¹⁾。

我々は希薄溶液中の除去に対してメソ孔性材料が有効であることを報告している²⁾。従来のマイクロ孔性の炭素材料に代わるメソ孔性の新しい炭素材料の開発が急務で、より効率的な新しい除去方法や材料が求められている。また、ナノ材料の新しい用途開発にも、つながるものとして期待される。

2. 研究の目的

(1) 研究代表者は以前より電気二重層キャパシタの原理を応用し、低電圧で高効率なイオン除去及び炭素電極の再生・反復利用を目指している。電気二重層キャパシタは、充放電特性に優れ、使用温度範囲が広く、過充電、過放電を行っても電池の様に寿命に影響することはない。この電気二重層キャパシタは、メソ孔性炭素電極と電解質との界面に形成

される電気二重層容量を利用し、その特性は、活性炭の比表面積、細孔分布、表面官能基、あるいは電解質イオンの大きさ、耐電圧等に影響を受けると考えられる。今日までに本原理を用いた水処理技術では脱塩が試みられているが、その研究例は少ない。また、多岐にわたるイオン種や炭素系電極の特性も含めて総合的に研究を行った報告はほとんど見られない。特に電極に対するイオンの吸着・脱離機構などが明らかにされておらず、新規電極の開発が求められている。さらに、環境への負荷が大きいリン、窒素、ハロゲン化合物、放射性物質であるセシウムイオン、ストロンチウムイオンの除去に関して電極の細孔構造、表面の現象などを定性・定量的に解明する必要があると思われる。

(2) カーボンナノチューブなどは、電子デバイス材料、電極材料としてこれまでの炭素材料系にない(金属、無機材料系とは全く異なる)機能発現が期待されている。しかしながら、これら炭素系ナノマテリアルの効率的な合成法の研究開発はほとんどが装置改良のような程度であり、化学反応の精密制御、原子・分子レベルでの反応制御を行う合成化学的研究はまったく手がつけていない。

本研究では、ニーズに合ったナノマテリアルを要求に応じて、形状や内部構造、電気伝導性、表面官能基の制御した材料合成を目指して、自在かつ簡便に合成できる合成技術への展開を目指した研究を行う。合成したナノ炭素材料を上述の水環境改善材料として利用し、新たな用途拡大を目指す。本研究では、ニーズに合ったナノ炭素材料を要求に応じて、自在かつ簡便に合成できる合成技術への展開を目指した研究を行う。また、合成したナノ炭素材料を上述の水環境改善材料として利用し、新たな用途拡大を目指す。

(3) これまでにダイヤモンド表面の化学吸着構造の制御による物性制御について確立し、さらに酸化ダイヤモンドの触媒担体としての有効性について見いだした。これらの結果が、触媒化学気相合成方法において、ダイヤモンド表面へのカーボンナノチューブの生成したマリモナノカーボン(MNC)の合成に成功している³⁾。この新しいナノ炭素材料はナノ炭素繊維間の空隙を利用し、メソ孔性炭素材料としても可能性がある。応用例として、ナノ炭素材料を使用した電気二重層の原理による希薄イオンの除去方法を開発することでナノ炭素材料の新しい環境改善材料としての用途を拓くことを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) CVD 法による MNC の合成

担体に酸化ダイヤモンド(O-Dia)、前駆体に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用し、Ni 比率が全重量の 1, 5, 10 wt% となるように調製した。触媒 0.3

g を横型回転式流動層反応装置に仕込み、N₂ 雰囲気下で 773 K まで昇温し、原料ガスである C₂H₄ 雰囲気下に切り替え流量 75 ml/min で 30 min 保持し MNC の合成を行った。

合成した MNC 及びそのナノ炭素繊維の表面構造を観察するため、反応後の各試料を真空乾燥させた後、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM (HITACHI (株) S-4800) を用い評価を行った。

合成した MNC の比表面積および細孔特性を自動窒素吸脱着装置 (BELSORP-mini2 (日本ベル(株))) を用い 77 K 窒素吸脱着測定により行った。

(2) サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

合成した MMC を使用して電極シートを作製し、ピーカーセルを組み立てた。1, 0.1 mM の CsCl 溶液を電解液に用いて CV 測定を行った。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。比較材料として市販のマイクロ孔性材料である YP50F(クラレケミカル(株)) を用いた。

(3) Cs イオン吸脱着実験

電極シートを作製し、小型通液装置を組み立てた。1 mM の CsCl 溶液のイオン吸脱着実験を行った。条件は電圧 1 V 25 min、-1 V 1 min、無電圧で 34 min、流速 0.5 mL/min とした。

4. 研究成果

(1) CVD 法による MNC の合成

図 1 に合成した MNC の SEM 像を示す。

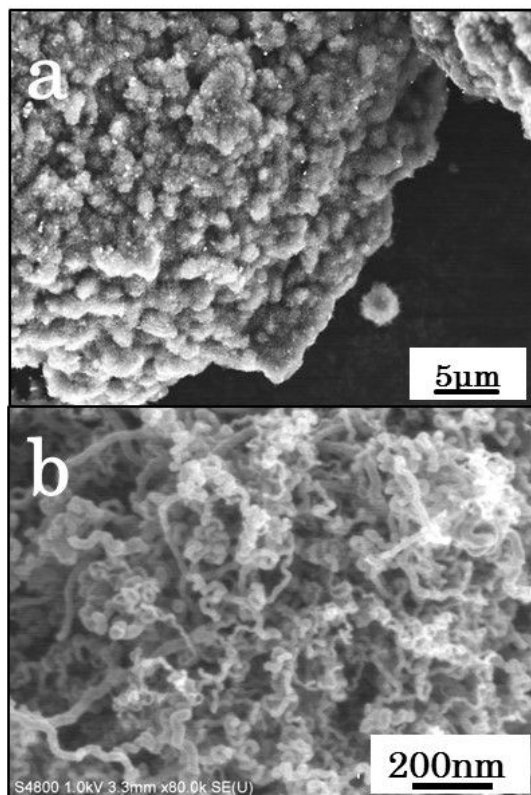


図 1. 合成した MNC の SEM 像

SEM 像から Ni(5wt%)O-dia 触媒で合成した MNC はナノ炭素繊維が球状に集合した構造を持つことがわかる。合成した MNC は平均粒子径分布が 1.5~2.0 μm のものが最も高い値を示し、粒子径が整った MNC が合成されていることがわかった。また、合成したマリモカーボンを構成するナノ炭素繊維の繊維径が数 nm~50nm 程度の炭素繊維で合成できていることがわかった。回転式流動層により合成することにより、触媒と反応ガスの接触が偏りなく均一に反応し、比較的凝集せずに合成できたと考えられる。

表 1 に各試料の比表面積および細孔特性を示した。

表 1 各サンプルの比表面積および細孔特性

サンプル	S _{BET} [m ² /g]	V _{micro} [m ³ /g]	V _{meso} [m ³ /g]	V _{meso} /V _{total} [%]	d _{peak} [nm]
Ni(1 wt%)-MNC	296	0.07	0.17	70	6.7
Ni(5 wt%)-MNC	137	0.04	0.31	88	24.5
Ni(10 wt%)-MNC	147	0.06	0.36	85	32.2
YP50F	1620	0.72	0.15	18	0.6

合成した MNC はいずれもメソ孔性の高い炭素材料であることがわかった。合成した MNC は、合成時に使用した Ni 金属触媒の担持量の増加に伴い比表面積は減少し、細孔径ピークの大きさは増加傾向にあることがわかった。これは、一般的に合成される CNF の繊維径は担持金属の粒子サイズに依存すると考えられており、金属担持量を増加させると担持 Ni 金属の粒子径が大きくなり、それにより繊維径の大きな炭素繊維が合成したためと考えられる。また、比較試料のマイクロ孔性活性炭である YP50F は、マイクロ孔が支配的で高い比表面積を持つ材料であることがわかった。

(2) サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

図 2 に濃度 1, 0.1 mM の CsCl 溶液における CV 曲線を示す。

理想的な電気二重層の形成を示す場合は、CV 曲線の形が対称な平行四辺形になるとされ、通常、電気二重層の静電容量は電極材料が持つ比表面積に依存するとされている。図 2 の結果から、Ni の担持量が 5, 10 wt% で合成した MNC は 1, 0.1 mM のいずれの濃度においても良好な電気二重層を形成できることがわかった。この理由として、電解質水溶液中で電極表面に形成される電気二重層の拡散層の厚さに原因があると考えられる。

一般的に、電解質水溶液の濃度が希薄になるにつれて拡散層の厚みは増すことが知られている⁴⁾。1 mM, 0.1mM の濃度における拡散層の厚みは、それぞれ 9.6 nm, 30.5 nm と推算される。Ni の担持量が 5, 10 wt% で合成した MNC では細孔のピークの位置から、電気二重層形成に必要な空間を十分に確保できたため、希薄水溶液においても良好な電気二重層を形成することができたと示唆さ

れた。一方、マイクロ孔性で比表面積の大きい活性炭(YP50F)では、良好な電気二重層を形成することはできなかった。理由として細孔径のピークが 0.6 nm と小さい値であるため、本実験での希薄水溶液では拡散層の厚みがそれよりも大きいことから電気二重層を形成することができなかったと考えられる。

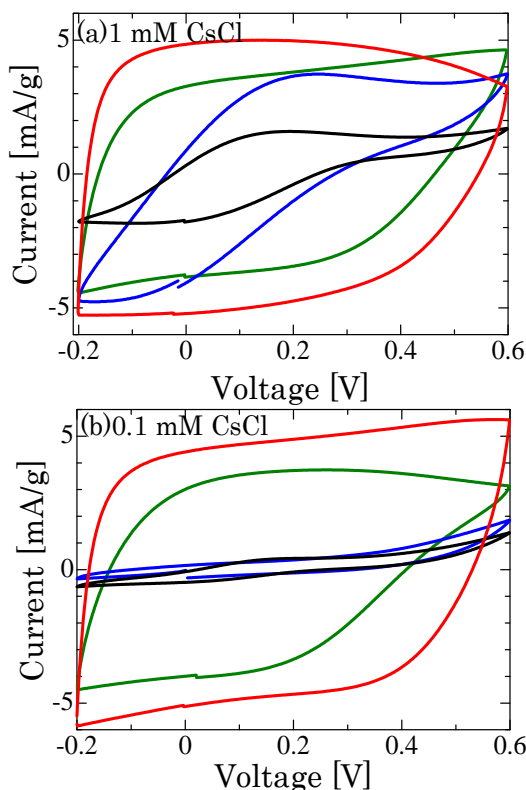


図2 各濃度における CV 曲線

— Ni(1 wt%)-MNC — Ni(10 wt%)-MNC
— Ni(5 wt%)-MNC — YP50F

(3) Cs イオン吸脱着実験

次に、小型通液装置を用いて 1 mM の CsCl 溶液を通液しながら Cs イオンの吸脱着実験を行った。図3に伝導度の経時変化を示した。C/C₀=1 の直線と伝導度の変化の曲線で囲まれた下側と上側の面積はそれぞれ吸着量及び脱着量を示す。

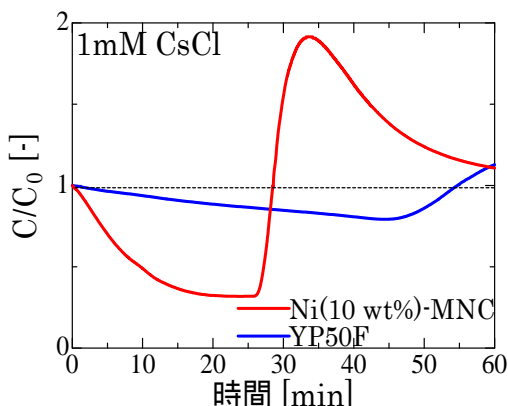


図3 伝導度の経時変化

30 分間 Cs イオンの吸着実験を行った結果、

MNC の方がより多くイオンを吸着することができ、また脱着率も極めて高く、良好な電気二重層の形成と示唆された。

まとめ

マリモノカーボンを構成するナノ炭素繊維は、触媒調製時に Ni 触媒の担持量を調節することでナノ炭素繊維の繊維径が制御できた。その結果、繊維間空隙が変化してメソ孔の割合や平均細孔径が制御できた。

メソ孔性マリモノカーボンは、これまで使用されているマイクロ孔性の活性炭材料と比較しても、希薄水溶液中でも良好な電気二重層を形成し、0.1 mM の極めて薄い CsCl 溶液から Cs イオンの除去することができた。

今後、メソ孔性マリモノカーボンを用いた新規水処理プロセスの発展が期待できる。

<引用文献>

- 1) S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P.M. Biesheuvel., *Progress in Materials Science*, **58** (2013) 1388-1442.
- 2) M. Hamada, S. Yoshida, K. Nakagawa, and H. Oda, *ECS Transactions*, **23**(17) (2010) 81-88.
- 3) K. Nakagawa, H. Oda, A. Yamashita, M. Okamoto, Y. Sato, M. N-Gamo, K. Ogawa, and T. Ando, *J. Materials Science*, **44**, (2009) 221-226.
- 4) K.K. Mahanta, G.C. Mishra, and M.L. Kansal, *Applied Clay Science*, **59** (2012) 1-7.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

土田 光、程 冉冉、中川 清晴、小田 廣和、有機系電解液におけるカーボングル(CG)のキャパシタ電極性能および長期充放電特性の評価、化学工学論文集、査読有、43(1)、2017、45-49

DOI:http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.43.45

加藤 圭、由良 卓也、中川 清晴、小田 廣和、電解酸化法を用いた活性炭の表面官能基の生成、炭素、査読有、273、2016、96-100

DOI:http://doi.org/10.7209/tanso.2016.96

K. Muraoka, G. Tsujino, K. Nakagawa, H. Oda, and T. Ando, Electrochemical properties of various carbon nanofilaments for use as Li-ion battery anodes, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, **41**[1], 2016, 81-84.

DOI:http://doi.org/10.14723/tmrj.41.81

Y. Kin, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Selective synthesis of marimo carbon

using Fluidized-Bed chemical vapor deposition, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, **41**[1], 2016, 59-62.

DOI:<http://doi.org/10.14723/tmrj.41.59>

辻野 凱、太田 拓、蒲生西谷美香、中川 清晴、小田 廣和、金属複合酸化物担持触媒を用いた CVD 法による各種ナノ炭素繊維の合成、査読有、炭素、**266**、2015、2-6.

DOI:<http://doi.org/10.7209/tanso.2015.2>

〔学会発表〕(計 30 件)

齊藤 康祐、中川 清晴、安藤 寿浩、マリモナノカーボンの直接メタノール燃料電池電極触媒への応用、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

中谷 直樹、中川 清晴、酸化黒鉛電極が二次電池用電荷担体に Ca^{2+} を用いた際の SEI 生成反応に及ぼす影響、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

穂田 貴士、中川 清晴、希薄溶液中での電気二重層形成に対するマリモナノカーボン電極の細孔構造の影響、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

神山 研太、小田 廣和、中川 清晴、安藤 寿浩、カップ積層カーボンナノフィラメントの合成およびメタンの低温燃焼触媒への応用、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 21 日、横浜情報文化センター (神奈川県)

清水 章弘、小田 廣和、中川 清晴、安藤 寿浩、コイン積層構造 CNF を用いたリチウムイオン電池用負極の開発、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 21 日、横浜情報文化センター (神奈川県)

程 冉冉、小田 廣和、中川 清晴、電極へメソ孔性カーボングルの応用による電気二重層キャパシタの電気化学性能の向上、第 43 回炭素材料学会年会、2016 年 12 月 7 日、千葉大学 (千葉県)

K. Koyama, H. Oda, K. Nakagawa, T. Ando, Development of Low-Temperature Methane Gas Sensors By Using Cup-Stacked Carbon Nanofilament-Supported Pd Catalyst, PRiME 2016, 2016 年 10 月 4 日, Honolulu (Hawaii, USA)

A. Shimizu, H. Oda, K. Nakagawa, Development of the Negative Electrode Using Coin-Stacked CNF for Li Ion Battery, PRiME 2016, 2016 年 10 月 4 日, Honolulu (Hawaii, USA)

Z. Cheng, H. Oda, K. Nakagawa, Enhancing the Electrochemical Performance of Electric Double-Layer Capacitors by Applying Mesoporous

Carbon Gel RFCX to the Electrode, PRiME 2016, 2016 年 10 月 4 日, Honolulu (Hawaii, USA)

程 冉冉、中川 清晴、小田 廣和、メソ孔性炭素材料カーボングルの作製と有機系電気二重層キャパシタ電極への応用、第 42 回炭素材料学会年会、2015 年 12 月 2 日、関西大学 (大阪)

村岡 恭輔、中川 清晴、小田 廣和、安藤 寿浩、化学修飾ナノ炭素繊維を負極に用いたリチウムイオン蓄電デバイスの開発、第 42 回炭素材料学会年会、2015 年 12 月 2 日、関西大学 (大阪)

中嶋 直矢、中川 清晴、小田 廣和、希薄水溶液中での電気二重層の形成に対する活性炭電極のマイクロ孔およびメソ孔の影響、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学 (千葉県)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/oda/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 清晴 (NAKAGAWA, Kiyoharu)
関西大学・環境都市工学部・准教授
研究者番号：50421409

(2) 研究分担者

小田 廣和 (ODA, Hirokazu)
関西大学・先端科学技術推進機構・研究員
研究者番号：30067756