活性炭電極を用いた希薄水溶液からの 電解質の除去特性

三井宣志, 富田俊明, 小田廣和

(平成12年5月17日受理, 平成12年8月23日採択)

Removal of Electrolytes from Dilute Aqueous Solutions Using Activated Carbon Electrodes

Nobuyuki Mitui, Toshiaki Tomita and Hirokazu Oda

The removal of electrolytes from aqueous solutions and cyclic operation were carried out using a small size flow through capacitor apparatus. The operation condition of the apparatus which are voltage, flow rates of solution and form of carbon electrode are determined. The effect of the characteristics of activated carbons on removal of various kinds of surfates electrolytes were discussed by using 9 kinds of activated carbons which were originated from different raw materials. It is suggested that specific surface area of activated carbons contributed significantly to the removal of ions. Introduction of oxygen functional groups on the activated carbons promotes the amount of ion removal. It was recognized that it showed a tendency of removal as much as sulfates whose ion radius was small. In the case of cyclic operation, the electrodes are discharged or short-circuited at some point, adsorbed ions are desorped and the electrode is regenerated.

KEYWORDS : Carbon electrodes, Capacitor, Electrolytes, Pore-structure, Oxygen functional groups, Activated carbon

1. 緒言

水溶液中からの微量無機化合物の除去に関しては, 電解法, 沈澱法やイオン交換法など種々の手法がある。これらの内でもイオン交換法は, 硬水の軟水化や純水の製造などに用いられている一般的な手法である。しかしながら, 交換法においては定期的な再生操作が必要であり, 高分子樹脂の担体も反復利用による劣化を伴うために時間的, 経済的に不利な面が大きい。

活性炭は, 従来から物理吸着を主体とした水中の有機化合物の吸着除去に広く用いられている。また, 活性炭による水溶液中の微量重金属イオンの除去に関する研究も多く行われている。一方, 最近では, 炭素材料の導電性を利用して, これを電極として用いて水中の金属イオンの除去を試みた研究が行われている^{1)~4)}。しかしこれらは, 主に金属の種類が除去特性に及ぼす影響を論じており, 炭素材電極の性状が, 除去の特性におよぼす影響については, ほとんど考慮がなされていない。

そこで, 本報告では, 多孔性炭素材料の高い比表面積および導電性を利用し, 水溶液中からの電解質の有効的な除去およ

び電極の再生方法の開発を目的とした。すなわち, 電気二重層キャパシタの概念を拡張し, 電解質溶液が流通できるようにした通液型コンデンサ^{5)~7)}を試作し, 分極性電極に使用する活性炭の性状や孔隙構造および表面の化学的特性が除去能に及ぼす影響について明らかにしようとした。また, 電極活性炭の再生操作についても検討した。

2. 実験方法

2.1 活性炭電極

活性炭は, 市販の木質系活性炭2種類 (AC-1, 2), 石炭系活性炭 (AC-3), 椰子殻系活性炭 (AC-4), フェノール系樹脂 (AC-5) およびピッチ系の高比表面積活性炭2種類 (AC-6~9) の計9種を用いた。活性炭の表面官能基の影響を調べるために, AC-1については過酸化水素溶液中 (10 - 30wt%) で液相酸化し, 含酸素官能基を導入した。また, 官能基を除去するために, 窒素雰囲気中800℃で熱処理を行った⁸⁾。表面官能基の定量は, Boehm⁹⁾の方法に準拠し, NaOHの消費量を測定した。各活性炭について定容型吸着装置 (島津-Micromeritics 社製ASAP2010) を用いて77KにおけるN₂の吸着等温線を求

Table 1 Characteristics of activated carbons.

Sample	Surface Area* [m ² /g]	Pore Volume** [ml/g]	Acidity*** [mmol/g-AC]	Ash [%]	Raw Material
AC-1	1300	0.53	0.817	0.49	Charcoal
AC-2	1000	0.34	0.551	0.51	Charcoal
AC-3	1200	0.48	0.395	2.35	Coal
AC-4	1100	0.47	0.335	0.69	Coconut-shell
AC-5	950	0.44	1.057	0.21	Phenol-Resin
AC-6	1800	0.80	1.473	0.25	Pitch
AC-7	2300	1.02	1.613	0.24	Pitch
AC-8	2600	1.24	1.656	0.24	Pitch
AC-9	2900	1.34	2.402	0.22	Pitch

* B.E.T. procedure

** Cranston-Inkley procedure

*** Boehm procedure

Fig.1 Apparatus of Flow Through Capacitor.

Na₂SO₄: 1.0mmol/l, Flow rate: 1.0ml/min.
Activated carbon: AC-1

□: 0.00V, △: 0.25, ◇: 0.50, ○: 0.75, +: 1.00, ▽: 1.25

Fig.2 Influence of the applied voltage on ion removal.

めた。これより比表面積はB.E.T.法、細孔容積はCranston-Inkley法を用いて解析を行い、その性状をTable 1に示した。

2.2 除去装置

Fig.1に示した構造の通液型コンデンサを試作した。活性炭約2g (45-75μm) にカーボンブラックおよびテフロン樹脂をそれぞれ0.2gずつ混練して厚さ1mmのシート状に成型した。この背面に集電極のグラファイトシートを挟み込み、セパレータを介して陽極、陰極に分離した。この装置に電解質溶液を定量ポンプで一定流速で通液し、直流電圧を印加することにより除去を行った。

一方、活性炭電極の再生操作は両極に逆電圧2Vを2分間印加した後、さらに18分間短絡操作をして電極に捕集された電解質を脱離させた。

2.3 電解質

電解質溶液はNa₂SO₄、K₂SO₄、CaSO₄、Li₂SO₄、MgSO₄、CaSO₄、NiSO₄、ZnSO₄、CuSO₄、MnSO₄ (市販特級品) の1.0mmol/l水溶液を用いた。出口の電解質溶液濃度は、予め作成した溶液の濃度と電導度の関係の検量線より決定した。なお、検量線

の妥当性は原子吸光分析法も併用して評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 装置の特性

電解質の除去について、装置の最適運転条件を検討するために、活性炭電極にAC-1、除去の対象溶液としてNa₂SO₄を用いた。この時、電極に印加する電圧を(0~1.25V)、電解質の流速(1.0~2.5ml/min.)を変化させ、それぞれの条件における装置の除去特性を調べた。印加電圧が除去の特性に及ぼす影響について、流速を1.0ml/min.としてFig.2に示した。なお、ブランク試験として電圧を印加せずに電解質溶液のみを通水したが、電解質はまったく除去されなかったことを確認した。印加電圧値を大きくするにつれて除去が急激に起こり、20分前後で最大となるがその後緩やかに減少する傾向が見られる。これは電圧の上昇に対応して、電極表面と水溶液

中のイオンとの間に働く静電的引力が増すことによる。しかし、1.25V以上を印加すると、出口部の水溶液のpHに変動が生じた。このことは、大気圧下における水の電気分解が1.23V付近で起こるとされており、この影響によるものと考えられる。したがって、印加電圧を1.2V以下に設定して除去操作を行うことにした。

Fig.3には、電解質溶液の流速が除去能に及ぼす影響を示した。低い流速ではセル内の電解質の滞留時間が長くなるので、大きな除去量が得られる。しかし、流速を段階的に大きくすると除去量は、これに対応して減少した。このことは活性炭表面と溶液との間に形成される境膜における拡散現象によるものと思われる。そこで、操作条件として最適と思われる流速1.0ml/min.を標準に設定した。以上の結果より以後の実験の運転条件を、印加電圧1.0V、電解質流速1.0ml/min.とした。この条件におけるAC-1およびAC-6~9を用いた Na_2SO_4 の除去率は、前者で最大約40%、後者で約90%以上を示した。

3.2 活性炭電極の孔隙構造が除去特性に及ぼす影響

電気二重層キャパシタにおいては、一般に電極界面と電解質溶液との界面に蓄積される容量は以下のように表される¹⁰⁾。

$$C = \int \epsilon / 4\pi dS$$

ここで、 ϵ は電解質溶液の誘電率、 d は電極表面からイオン中心までの距離、 S は電極界面の表面積である。すなわち、同一条件で操作した場合、蓄積される容量は、電極の表面積に依存するとされている。電極に多孔性炭素を用いた場合、除去に有効な細孔構造を特定する必要があると思われる。そこで、**Fig.4**に80分間の活性炭単位重量当たりの累積除去量と、各活

性炭の比表面積（1-20nmの細孔径で構成されている構造）の関係を示した。本通液型コンデンサにおいても除去量は、おおむね活性炭の比表面積に依存（ $r^2=0.920$ ）した。特に同一出発原料のAC-6~9については、極めて高い相関性（ $r^2=0.995$ ）があることがわかる。しかし、AC-3と4の両者については、この傾向からの大きなずれが生じた。AC-3は石炭を原料として製造された活性炭であり、灰分が他の試料よりも多いことによるものと予想された。そこで硝酸で脱灰した試料を用いて検討を行ったが、大きな変化は認められなかった。一方、AC-4の原料は椰子殻であり、灰分の含有は極めて少ないことから他の要因が関与しているものと思われる。このように、活性炭電極の電荷量は、概ねその比表面積に依存するが、表面官能基や原料に由来する炭素の微細結晶子構造の相違なども複雑に影響を及ぼすものと思われる。

3.3 電極の官能基が除去特性に及ぼす影響

活性炭繊維電極を用いた電気二重層キャパシタにおいて、表面酸素官能基が電気容量に影響をおよぼすことが指摘されている¹¹⁾。**Fig.5**には、AC-1の表面官能基量を変化させた場合の除去特性の変化を示した。酸性官能基の導入は、初期段階の除去速度を高める効果が認められる。一方、官能基を熱分解で減少させた活性炭から作製した電極では、総除去量が小さくなって明らかに除去能力が低下することが分かった。酸化後の活性炭電極の静電電気容量を測定した結果、10%程大きく酸性基量に対応して静電容量が増大する傾向があった。しかしながら、W.O.-20や30%に見られるように過剰な官能基の導入は、総除去量を著しく低下させる。活性炭の酸化処理に伴う細孔径約1~10nmおよび約10~10³nmの分布曲線の変化をそれぞれ**Fig.6**に示した。官能基量の増大に伴っ

Fig.3 Effect of flow rate on the removal property.

Fig.4 Relation between amount removed and specific surface area of activated carbons.

Na₂SO₄ : 1mmol/l, Used activated carbon : AC-1
Flow rate : 1.0ml/min., Applied voltage : 1.0V

Fig.5 Change of removal properties of various kinds of oxidized AC-electrodes.

Fig.6 Pore size distribution curves of oxidized activated carbons.

て、細孔が減少する傾向にあるが、分布の形態に大きな変化は認められない。また、官能基の導入によって比表面積が小さく評価されることはすでに知られてる⁸⁾。ここに見られる除去量の減少は、比較的大きな細孔の入り口に生成した官能基により、電解質の細孔内への移動が妨害されるためと思われる。

Flow rate : 1.0ml/min., Concentration : 1mmol/l
Applied voltage : 1.0V, Used activated carbon : AC-8

Fig.7 Removal properties of AC-8 for some sulfates.

Flow rate : 1.0ml/min., Used Activated Carbon : AC-8
Applied voltage : 1.0V, Run time : 120min.

Fig.8 Relation between amount removed and ionic radius.

る。したがって、初期に見られる除去速度の向上は、主に官能基による親水性の改善と官能基の帯電の増加によるものと考えられる。

3.4 各種硫酸塩の除去特性

Fig.7に活性炭電極AC-8を用いて、8種類の硫酸塩電解質を処理した場合の除去率の経時変化を示した。いずれの1価イオンも除去されやすい傾向にあるが、中でもLiイオンが顕著である。同じ傾向はSeronらによっても指摘されている。水溶液中のLiイオンに対して、電圧を印加すると炭素表面の含酸素官能基が解離し、イオン種と官能基の間で、ある種のイオン交換的な反応が起こることを示唆されている¹²⁾。1価イオンに比べて2価イオンでは、初期除去速度および除去量が小さい。特にZn, NiおよびCuでは、除去初期の段階からこの傾向

Fig.9 Cyclic operation of FTC.

が見られる。これらのイオンはイオン化傾向が小さく、比較的に還元されやすい。そのために、電極表面で還元され金属として析出後、細孔の閉塞を引き起こすために除去量が少なくなったものと考えられる。先に示したように電極活性炭の比表面積と除去量の間に相関的な関係があることからFig.8に各塩のイオン半径と120分間の累積総除去量との関係を整理して示した。塩の種類は少ないので定性的な表現になるが、イオン半径が小さい金属イオンほど、吸着されやすい傾向が伺える。これらのことから、混合溶液中に還元されやすいイオンが共存する多成分系の除去操作では、活性炭の細孔の入り口付近へのイオンの析出を防止する工夫が必要である。例えば、還元されやすいイオンを予め除去するか、印加電圧を低く設定することなどが考えられる。

3.4 再生操作

電極の再生利用を目的として、AC-8を用いて Na_2SO_4 の除去を行なった後、逆電圧を2分間、短絡を18分間操作した時の出口濃度の経時変化をFig.9に示した。除去量と脱着量を比較すると、ほぼ等しいことから、電気二重層の形成で除去された電解質は、この脱離操作で容易に排出されたものと判断される。再生時間の短縮は、逆電圧2Vを印加することによって、大幅に短縮できるが電気分解および電極の酸化が生じる。なお、50サイクル程度の繰り返し操作では、電極の大きな劣化は認められなかった。今後、長期に渡る反復利用に対する評価および再生時間の短縮等について、さらに検討する必要がある。

4. 結 言

通液型コンデンサを用いることにより、希薄な水溶液から

低電圧で電解質を除去することが可能であり、多孔性炭素電極を選択することにより、最大90%以上の除去率を得ることができた。除去量はおおむね活性炭の比表面積に依存し、除去に有効な細孔は約1~3nm付近の径の部位であると推測された。また、活性炭の表面官能基は、電解質の除去を増進させる効果があるが、最適数量があると思われる。イオン半径の小さい電解質ほど、除去されやすい傾向が認められた。多孔性電極の細孔径を制御することにより、ある種の選択的除去が期待できるとと思われる。しかしながら、除去量が活性炭の孔隙構造のみにより、一義的に決定されるものではない事も明らかになった。活性炭の有する表面化学特性や結晶構造など、除去に影響を与えると思われる要因が複数あるため、さらに多角的な観点より考察する必要があると思われる。また、装置の再生操作は、逆電圧を印加する操作で行うことが可能であり、再生操作による除去能の低下は極めて小さいことが分かった。

謝 辞

本研究の一部は平成9~11年度文部省科学研究費補助金重点領域「カーボンアロイ」研究および関西大学ハイテクリサーチ・センターの補助金によって行ったものである。関西熱化学株式会社の音羽利郎博士に試料の提供、ご助言を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Ichinose, T. Yasuoka, S. Mitsuzawa and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3347-3349.
- 2) G.G. Jayson, J.A. Sangster, G. Thompson and M.C. Wilkinson, *Carbon* **25** (1987) 523-531.
- 3) G.G. Jayson, J.A. Sangster and M.C. Wilkinson, *Carbon* **31** (1993) 487-492.
- 4) J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-Garía, M.D. Mingorance and I. Bautista-Toledo, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **36** (1986) 36-47.
- 5) T. Otowa, *US Patent* **5** (1996) 538, 611.
- 6) T. Otowa, T. Tomita, H. Oda and M.D. Andelman, *Proc. Sixth. Int. Conf. Fundamentals of Adsorption* (1998) 945-950, Elsevier.
- 7) H. Oda, N. Mitui and T. Tomita, *International Symposium of Carbon, Extended Abstracts, Tokyo, 1998*, 492-493.
- 8) H. Oda, T. Nishimoto and T. Kishima, *TANSO* **1997** [No.176] 20-25 [in Japanese].
- 9) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck and R. Sappok, *Adv. in Catalysis* **16** (1966) 179-274.
- 10) A. Nishino, *TANSO* **1988** [No.132] 57-71 [in Japanese].
- 11) A. Yoshida, I. Tanahashi and A. Nishino, *Carbon* **28** (1990) 611-615.
- 12) A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Fackowiak, J.L. Bretelle, M.C. Thiry, T.J. Badosz, J. Jagiello and J.A. Schwarz, *Carbon* **34** (1996) 481-487.