活性炭電極を用いた電気二重層吸着による各種電解質イオンの除去特性

小田廣和*, 多田竜也**, 中川喜照*

(平成13年1月30日受理, 平成13年5月11日採択)

Removal Properties of Ionic Substances by Electric Double-layer Adsorption using Activated Carbon Electrodes

Hirokazu Oda*, Tatsuya Tada** and Yoshiteru Nakagawa*

Various kinds of electrolytes were removed to utilize the principle of the electric double-layer using the activated carbon electrode. It was easy to be removed in various sulfates and nitrate in the order of alkali metal, alkaline earth metal and transition metal. Though the ammonium salt removed over 75%, in phosphate and carbonate are hard to be removed. This reason is based on hydrolysis and ion-exchange reaction. In the multicomponent system, it was easy to tend to remove large as electrolyte of the ionic migration speed.

KEYWORDS : Activated carbon electrodes, Electric double layer, Ionic substances, Removal properties

1. 緒言

活性炭は古くから物理吸着に基づいた有害物質の除去材料として使用されてきた。水質や空気浄化をはじめとし、最近では環境の改善並びに健康に関する分野にも各種炭化物の利用効果が注目されている。一方、電池やキャパシタの超小型および高性能化が要求され、負極材として機能性の高い製品の研究・開発が盛んに行われている。これは活性炭の比表面積が大きいこと、導電性が高い、抵抗が小さい、さらに化学および電気化学的な安定性が高いことなど、さまざまな利点によるものである。また、高比表面積活性炭や活性炭素繊維など新規材料も開発されるようになった。これらの炭素材料がリチウム二次電池¹⁾や電気二重層キャパシタの負極材^{2), 3)}としての高い機能が注目されている。それに伴って電極活性炭の細孔径、電解液の特性と電気容量の関係や電極の劣化に関する詳細な研究が行われている⁴⁾。

従来、活性炭はイオンの除去に対しては、有機化合物に較べて大きな効果を持たなかった。しかし、活性炭を電極に用いて強電解質を除去する方法が提案された⁵⁾。この特徴は、粒状活性炭に炭素電極を通じて分極して陽、陰イオンの移動によって活性炭細孔内に捕捉しようとした提案であった。金属イオンが除去されることが確認されたが、活性炭の充填密度が低く除去量に限りがあった。そこで、筆者ら^{6), 7)}は電気二重層の原理を用いた除去装置を試作し、その除去および電極の再

生方法を確立した。また、出発原料が異なる8種類の活性炭電極を使い、孔隙構造および表面官能基などが除去の特性に及ぼす影響について明らかにした。その結果、除去量は活性炭電極の比表面積(直径1-30nmの細孔)と対応する。しかし出発原料の差異や灰分の含有量も大きな影響を及ぼすことが認められた。炭素表面の含酸素官能基は除去を促進させる効果があるが、その量が過大になると逆に妨害する作用があることを認めた。また、電解質の除去特性を8種類の硫酸塩を用いて比較したところ、そのイオン半径が小さいほど除去されやすい傾向があることなどを報告した。

本報告では、電解質の性質と除去特性の関係を明らかにしようとした。また、環境問題の立場から、水質の劣化と富栄養化をもたらす窒素、リンなどの除去特性およびその機構について考察した。さらに、多成分系の除去実験も行い、電気二重層吸着の選択性についても検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 電極活性炭

活性炭は関西熱化学(株)製のピッチ系高比表面積活性炭(MSC-25)を用いた。B. E. T. 比表面積は $2350\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、細孔容積は $1.14\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 、表面含酸素官能基量は $1.22\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

2.2 実験装置

実験に用いた除去装置は、Fig.1に示した前報⁶⁾と同じ構造を持つ通液型コンデンサ型である。粉末状の活性炭に導電性

* 関西大学工学部化学工学科 : 〒564-8680 吹田市山手町3-3-35

* Faculty of Engineering, Kansai University : 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680, Japan

** 現在 : 東洋炭素(株) : 〒769-1612 香川県三豊郡大野原中姫2181-2

** Present Address : Toyo Tanso Co., Ltd. : 2181-2, Ohonohara, Nakahime, Kagawa 769-1612, Japan

Fig.1 Apparatus of flow through capacitor.

向上のためのカーボンブラックを加え、これにバインダのテフロン樹脂を重量比にして8:1:1の割合で混合し、適量のエタノールを添加しながら混練してシート状に成型した。この活性炭電極シート (50mm×50mm×1mm) の背面に集電極のグラファイトフォイルを挟み込み、セパレータを介して正極・負極に分離した。この装置に電解質を含む水溶液を定量ポンプで一定流速 (1ml・min⁻¹) で通じ、両極に直流電圧を印加して除去を行った。なお、実験開始前に電極シートの電気洗浄を行うため、装置内にイオン交換水を流通し、60min直流電圧を印加した後、両極を入れ替えて同様に60min洗浄を行った。その後、両極を短絡させ電極表面の電荷を取り除いた。さらに、装置の除去特性を精密に検討するために、電解質溶液でセル内を置換え、セル出口濃度が定常状態に達したことを確認した後、除去操作を開始した。

2.3 電解質

電解質溶液には、1価および2価金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、リン酸塩およびアンモニウム塩 (いずれも和光純薬工業(株)製、特級品) を用い、初期濃度はそれぞれ1.0mmol・l⁻¹である。また、多成分系では各電解質の等モル混合水溶液を調製して用いた。なお、電解質の濃度は水溶液の電導度を指標とし、装置出口部における水溶液の電導度を経時的に測定して求めた。除去過程の装置出口部における溶液のpHも経時的に測定した。多成分系の場合は、原子吸光度計を用いて各電解質の分別定量を行った。

3. 結果および考察

3.1 単成分の除去特性

3.1.1 各種硝酸塩

各種硝酸塩の出口濃度の経時変化をFig.2に示した。除去の特性は塩の種類によって初期の除去速度は若干異なるが、除去操作開始後約20minで総除去量 (120min) の60~70%が

Fig.2 Changes of removal properties on nitrates.

Table 1 Variation of removal ratio with time on nitrates.

Electrolyte	Removal ratio [%]			
	10 min	30 min	60 min	120 min
LiNO ₃	44.4	72.7	81.4	84.8
NaNO ₃	50.4	73.7	81.3	83.8
KNO ₃	37.4	68.7	79.1	82.9
Mg(NO ₃) ₂	25.7	54.4	68.6	76.3
Ca(NO ₃) ₂	31.0	53.6	66.3	74.7
Ni(NO ₃) ₂	18.8	44.3	58.7	67.0
Cu(NO ₃) ₂	23.6	45.3	59.2	67.4
Zn(NO ₃) ₂	16.0	40.0	55.0	64.1

Table 2 Variation of removal ratio with time on sulfates.

Electrolyte	Removal ratio [%]			
	10 min	30 min	60 min	120 min
Li ₂ SO ₄	68.0	80.2	83.8	81.7
Na ₂ SO ₄	51.6	76.0	81.4	80.0
K ₂ SO ₄	59.9	77.6	81.4	80.2
MgSO ₄	44.0	61.8	68.6	70.7
CaSO ₄	43.3	63.8	70.2	70.7
MnSO ₄	17.1	47.4	62.1	70.7
NiSO ₄	18.3	44.8	59.0	67.8
CuSO ₄	23.6	47.9	59.7	66.3
ZnSO ₄	17.8	43.0	56.0	64.7

除去され、その後徐々に緩慢になった。Table 1には電解質の経時的な除去量の変化を除去率 (120min装置に送った電解質の総量に対して所定時間までに除去された量の割合) で表した。アルカリ金属が最も高い除去率を示し、次いでアルカリ土類金属そして遷移金属の順であった。また、初期の吸着速度に関しても同様な傾向が見られた。この傾向は既報⁹⁾の硫酸塩の特性 (Table 2) と極めて一致している。Fig.3に総除去量 (120min) とイオン半径の関係を示した。硫酸塩の傾向を図中に破線で示したが、硝酸塩では硫酸塩で見られたような強い関係は認められなかった。除去の特性は水和イオン半径と密接な関連があると推測されたが、この間には明確な関係

は見出せなかった。また、硝酸銅については長時間にわたって除去・脱離操作を行うと、除去能は著しく低下した。なお、使用後の電極表面がやや赤褐色を帯びることも確認している。これは銅イオンが高い還元性を有していることから、活性炭の外部表面に金属として析出するからであると考えられる。

3.1.2 アニオンが除去特性に及ぼす影響

Fig.4に各ナトリウム塩の除去特性を示した。初期の NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 のそれぞれの除去特性の間に差はほとんどない。 Na_2SO_4 は前の2者と較べて早い段階(約60min以降)で急激に除去され難くなる特徴がある。ついで Na_2HPO_4 と Na_2CO_3 は除去され難いが、後者は著しかった。ここに見られる難易度の差は、電解質中に含まれているカチオンの数によるものであると考えられる。一方、 Na_2CO_3 については Na_2SO_4 とイオンの数が等しいにもかかわらず、除去量が著しく小さいことについては、次の2つの要因が考えられる。まず1つ目は塩の加水分解反応である。 Na_2CO_3 は式(1)に示す加水分解反応により、 NaOH (Na^+ と OH^-)と NaHCO_3 が生じる。 NaOH は解離して Na^+ と OH^- に分かれる。一方、 NaHCO_3 は式(2)に示す加水分解により Na^+ と OH^- と H_2CO_3 が生じる。その結果、 Na_2CO_3 は水溶液中で多数のイオンが存在することに

なり、除去が困難となる。次に考えられることは、 Na_2CO_3 による活性炭とのイオン交換反応である。式(3)に示すように、活性炭中の表面含酸素官能基の内、主にカルボキシル基とイオン交換反応が起こり、これによって電極活性炭の活性(荷電状態)が大きく失われ、除去が困難になったと考えられる。

3.1.3 リン酸、アンモニウム塩の除去

リン酸およびアンモニウム塩の除去特性を、それぞれFig.5(a)および(b)に示した。リン酸塩については68%, アンモニウム塩については75%近くまで除去することが可能であった。しかしながら、アンモニウム塩についてはカチオンが1価であるにもかかわらず、リチウム、ナトリウム、カリウムよりも若干除去量が小さい。カリウムとアンモニウムイオンの半径を比較すると、カリウムイオンは0.152nmであるのに対し、アンモニウムイオンは0.148nmである。したがって、イオ

Fig.3 Relationship between removal amount and ionic radius⁸⁾.

Fig.4 Changes of removal properties for electrolytes.

Fig.5 Changes of removal properties for (a) phosphates and (b) ammonium salts.

ン半径の差の影響は、ほとんどないと考えられる。そこで電解質の化学的特性から考察を行った。アンモニウム塩は水に溶解すると式 (4)、(5) に示す塩の解離や加水分解反応により弱酸性を示す。電導度測定と並行してpHを測定したところ、経過時間とともに弱酸性から中性に変化していることがわかった。これは水溶液中の水素イオンが除去されていることを示している。塩の加水分解により、1molの電解質に含まれる全イオン・分子が3molとなり、他の電解質に比べ1mol多くなる。このイオン・分子数の差が除去に影響を及ぼしたものと推測される。

3.2 多成分系の除去特性

各1mmol・l⁻¹のNa₂SO₄、K₂SO₄、MgSO₄の3成分系混合水溶液の除去特性をFig.6に示した。多成分系競争吸着では各金属イオン中Mg²⁺が最も除去されやすく、次いでK⁺、Na⁺の順となった。この場合、除去対象となる金属イオンの吸着選択性には、電極表面への輸送過程が重要と思われる。溶液中でのイオンの移動速度を考える場合、モル電気伝導率*から得られるイオン移動度の値を引用することができると考えられる。

$$\lambda_{+}^{\infty} = Fu_{+}^{\infty}, \lambda_{-}^{\infty} = Fu_{-}^{\infty} \quad \text{..... (6)}$$

(λ[∞] : イオンのモル電気伝導率*, u : イオン移動度,
F : ファラデー定数)

式 (6) より、水溶液中での各イオンの移動速度を推算するとu₊[∞]は、それぞれNa⁺ : 5.19×10⁻⁴, K⁺ : 7.62×10⁻⁴, Mg²⁺ : 1.10×10⁻³ (cm²・s⁻¹・V⁻¹) となり、その序列はMg²⁺ > K⁺ > Na⁺である。これは、Fig.6に見られる除去関係とよい相関を示す。このことは、イオンが電極界面へと移動する際に移動速度に違いが生じ、移動度が大きいものほど先に吸着されたと考えられる。主として、2価イオンは1価イオンに比べ移動度が大きいために、先に電極表面へと移動する。そのため、遅れて電極界面に到着した1価イオンは、吸着サイトの減少により除去量が小さくなったと推測できる。

また、各1mmol・l⁻¹のNa₂SO₄、K₂SO₄、MgSO₄、CuSO₄の4成分系混合水溶液を比表面積の異なる3種類の活性炭を用いて除去を行った。その結果、各金属イオンの除去の序列はCu > Mg > K > Naとなった。1価イオンの吸着量が小さくなったのは、Cu、Mgイオンの吸着優先により電極表面の吸着サイトが減少したためと考えられる。このことから、活性炭の多成分

Fig.6 Influence of removal properties on binary system.

系吸着選択性では、活性炭の原料組成や表面構造による影響は小さいと思われた。

4. 結 言

単一成分の電解質の除去量は、電極活性炭の比表面積に依存することは、前報で明らかにした。硫酸塩と同様、除去されやすさは、アルカリ金属、アルカリ土類金属そして遷移金属の3つのグループに分類された。各種ナトリウム塩では、炭酸塩の除去率が極めて低く、これは塩の加水分解および活性炭とのイオン交換反応の併発によるものと思われた。アンモニウム塩およびリン酸塩を高効率で除去することに本方法を適用することが可能であることがわかった。多成分系では、イオン移動速度が大きいものほど除去に有利であった。

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」研究および平成11年度関西大学重点領域研究助成金によって行った。関西熱化学㈱の音羽利郎博士に試料の提供、ご助言を頂いた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Zheng, W. Xing and J. R. Dahn, *Carbon*, **34** (1996) 1501-1507.
- 2) H. Shi, *Electrochimica Acta*, **41**, 10 (1996) 1633-1639.
- 3) T. Morimoto, *TANSO* **1999** [No.189] 188-196 [in Japanese].
- 4) X. Liu, T. Momma and T. Osaka, *DENKI KAGAKU*, **64** (1996) 143-148.
- 5) M. Ichinose, T. Yasuoka, S. Mitsuzawa and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3347-3349.
- 6) N. Mitui, T. Tomita and H. Oda, *TANSO* **2000** [No.194] 243-247 [in Japanese].
- 7) T. Otowa and H. Oda, The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science Technology, Australia, 2000. 5.14-18, 487491.
- 8) 電気化学会, 電気化学便覧 第5版, 丸善 (2000) 23.

* 水溶液中 (25℃) の各イオンのモル電気伝導率 (S cm²・mol⁻¹) は、それぞれNa⁺ : 50.1 : K⁺ : 73.5 ; 1/2Mg²⁺ : 53.0である。電気化学便覧 第5版 電気化学会 丸善 (2000) p.111-112.