

信州大学審査学位論文

カーボン薄膜のイオン透過に関する
物理化学的研究

2019 年 3 月

谷垣 直人

目次

第1章	序論	1
第1.1節	人類の発展と水問題	1
第1.2節	既存の浄水技術	2
第1.2.1項	熱を利用した熱を利用した浄水技術	2
1.2.1.1.	多段式フラッシュ蒸留法 MSF	2
1.2.1.2.	多段効用蒸留法 MED	3
第1.2.2項	膜を利用した浄水技術	3
1.2.2.1.	濾過膜の分類	3
1.2.2.2.	浸透圧	4
1.2.2.3.	逆浸透膜法 RO	5
1.2.2.4.	正浸透膜法 FO	6
1.2.2.5.	電気透析法 EDI	6
第1.2.3項	容量性脱イオン法 CDI	7
第1.2.4項	浄水技術の必要なエネルギー比較	8
第1.2.5項	CDI 用電極のこれまでの研究	9
第1.2.6項	望ましい今後の CDI 関連電極	10
第1.3節	新規薄膜状カーボン素材としてのナノカーボン	11
第1.3.1項	カーボンナノチューブ CNT	12
1.3.1.1.	CNT の性質	12
1.3.1.2.	CNT の製造方法	15

1.3.1.3. CNT のバンドル形成と分散	15
第 1.3.2 項 単層カーボンナノホーン	16
第 1.3.3 項 グラフェン	17
第 1.4 節 本研究の目的と意義.....	18
第 1.4.1 項 本研究の目的.....	18
第 1.4.2 項 本論文の構成.....	18
第 2 章 単層カーボンナノホーンの低温酸化によるナノウィンドウの形成	19
第 2.1 節 緒言	19
第 2.1.1 項 背景	19
第 2.1.2 項 ナノウィンドウとナノスケール細孔の違い	20
2.1.2.1. 分子表面間の相互作用.....	20
2.1.2.2. 細孔とナノスケール細孔	21
2.1.2.3. ナノウィンドウ	23
第 2.2 節 実験方法.....	25
第 2.2.1 項 単層カーボンナノホーン (SWCNH)	25
第 2.2.2 項 熱重量測定法 (TGA)	25
第 2.2.3 項 試料の加熱条件	25
第 2.2.4 項 SWCNH の細孔構造及び表面解析	26
第 2.2.5 項 細孔構造および表面構造の解析法.....	26
2.2.5.1. Langmuir 理論.....	26
2.2.5.2. BET 理論	28
2.2.5.3. α_s プロットを用いた Subtracting Pore Effect 法	32

第 2.3 節	結果と考察	33
第 2.3.1 項	TGA	33
第 2.3.2 項	比表面積と細孔容積	34
第 2.3.3 項	窒素吸着等温線の加熱時間依存性	35
第 2.3.4 項	窒素吸着等温線の加熱温度依存性	38
第 2.4 節	結言	41
第 3 章	ナノウィンドウを有する単層カーボンナノホーンのイオン吸着特性評価	42
第 3.1 節	緒言	42
第 3.2 節	実験方法	42
第 3.2.1 項	液相イオン吸着測定	42
3.2.1.1.	イオン溶液	42
3.2.1.2.	イオン透過選択性測定の概要	42
第 3.2.2 項	イオン吸着の時間依存性	42
第 3.2.3 項	イオン吸着の細孔依存性	43
3.2.3.1.	Stokes 半径	43
第 3.2.4 項	イオンクロマトグラフィー分析	44
第 3.3 節	結果と考察	46
第 3.3.1 項	イオン吸着量の吸着時間依存性	46
第 3.3.2 項	イオン吸着量の加熱条件依存性	46
3.3.2.1.	結晶半径との相関性	46
3.3.2.2.	Stokes 半径との相関性	48
3.3.2.3.	水和イオン半径との相関性	49
第 3.4 節	結言	50

第4章	単層カーボンナノチューブフィルム電極の作製と特性評価.....	51
第4.1節	緒言	51
第4.2節	実験方法.....	52
第4.2.1項	SWCNT フィルム電極の作製.....	52
4.2.1.1.	カーボンナノチューブ	52
4.2.1.2.	分散剤の作製	52
4.2.1.3.	SWCNT インクの作製.....	52
4.2.1.4.	SWCNT フィルムの作製	52
第4.2.2項	SWCNT フィルム電極の表面構造.....	53
4.2.2.1.	電界放射型走査型電子顕微鏡法 (FE-SEM)	53
第4.2.3項	SWCNT フィルム電極の結晶性評価	53
4.2.3.1.	Raman 分光法.....	53
第4.2.4項	SWCNT フィルム電極の細孔構造及び表面解析	54
第4.3節	結果と考察.....	54
第4.3.1項	SWCNT フィルム電極の表面構造.....	54
第4.3.2項	SWCNT フィルム電極の結晶性評価	55
第4.3.3項	SWCNT フィルム電極の表面積と細孔容積.....	56
第4.4節	結言	59
第5章	単層カーボンナノチューブフィルム電極を用いたイオン透過特性評価.....	60
第5.1節	緒言	60
第5.2節	実験方法.....	60
第5.2.1項	イオン透過装置の構成.....	60
第5.2.2項	SWCNT フィルム電極の接触抵抗評価	61

第 5.2.3 項	SWCNT フィルム電極のイオン透過性評価.....	62
5.2.3.1.	印加電圧依存性	62
5.2.3.2.	初期イオン濃度依存性.....	63
5.2.3.3.	イオン種の影響	63
第 5.3 節	結果と考察.....	63
第 5.3.1 項	SWCNT フィルム電極の接触抵抗評価	63
第 5.3.2 項	SWCNT フィルム電極のイオン透過性の印加電圧依存性.....	65
第 5.3.3 項	SWCNT フィルム電極のイオン透過性の初期イオン濃度依存性	65
第 5.3.4 項	SWCNT フィルム電極のイオン種の影響	66
第 5.4 節	結言	68
第 6 章	総括	69
第 7 章	参考文献	71
第 8 章	研究業績	83
第 8.1 節	研究論文.....	83
第 8.2 節	国際会議発表論文	83
第 8.3 節	特許出願.....	83
第 9 章	謝辞	84

第1章 序論

第1.1節 人類の発展と水問題

宇宙は 138.2 億年前ビッグバンによって生まれ、我々の住む地球は約 45.4 億年前に誕生し、その後、約 40 億年前に海が形成された [1–3]。生命は海の中で誕生して以来、長い年月をかけて進化し続け、数百万年前に人類の祖先が誕生した [4–6]。さらに人類は文明を作り、現代社会まで発展してきた。これらの進化・発展は「水」と共にあったと言っても過言ではない。当然ながら生物の生命維持には水が不可欠である。体内で栄養素や酸素を運ぶ血液の主成分は水であり [7]、体温調節を行うための発汗も水が関係する。人類の進化・発展においては、飲料水だけでなく、農業用水や工業用水も重要である。世界 4 大文明がいずれも大河のほとりで発祥していることから、歴史的に産業にも水が不可欠な役割を担っていることがわかる。そして今なお人類は発展をし続け、人口爆発や産業発展により、更に水の需要が増えてきている。水の供給量を考えると、現代の地球上には約 13 億 8,600 万 km^3 の水が存在しているが、97.5 %の 13 億 5,100 万 km^3 が塩水である [8]。淡水の総量 3,500 万 km^3 のうち、69.5 %が氷河や永久凍土といった利用不可能な状態で存在するため、人類が利用可能な淡水は地球上の総水量のうち 0.75 %しかない [9]。地球の水は循環しており、太陽の熱によって液体の水から気体の水蒸気へと形を変え、陸地や海洋から蒸発し、植物中の水も蒸散によって、大気中に失われる。大気中では水蒸気が凝縮・さらには凝固して水滴・氷晶となり、雲を形成し、最終的には降水現象として、陸地に降り注ぎ、また海に戻る。近年の異常気象によって、淡水資源の偏りや生態系に影響を与える可能性も懸念事項ではあるが [10]、地球全体にとって利用可能な水の総量が変化するとは予測されていない [8]。したがって、増加する一方の水の需要に対して、供給量は大きく変化していない状態である。この水資源問題の解決に当たっては、需要量を減らすことと、供給量を増やすこと、およびこのハイブリッドによって、需要と供給のバランスを取ることが喫緊の課題である。本研究では、供給量を増やすための水処理技術について、焦点を当てる。水処理とは、目的とする水質の水を作り出すことで [11]、特に海水の淡水化処理技術はこれまで利用していなかった膨大な資源である海水を利用するため、魅力的である。国際脱塩協会 (International Desalination Association: IDA) によると、海水淡水化稼働プラントでの造水量は世界合計で 1 日当たり 9250 万 m^3 であり [12]、これを年間あたりに計算すると 33.6 km^3 とな

る。2000年の世界の全取水量が3,973 km³であること[8]を考えると、海水淡水化プラントの造水割合は今なおかなり少ない。この理由として、海水は約3.5%もの塩分を含むため、これを脱塩するエネルギーコストが高いことが挙げられている。このような状況のもと、浄水に関する基礎的な科学と技術に関する研究の重要性が増している。既存の浄水技術としては、大きく2つに分けられ、熱を利用するプロセスと、膜を利用するプロセスがある。最近ではエネルギー効率の優れる新たな技術も提案されている。次節では、それら浄水技術について説明する。

第1.2節 既存の浄水技術

第1.2.1項 熱を利用した熱を利用した浄水技術

1.2.1.1. 多段式フラッシュ蒸留法 MSF

多段式フラッシュ蒸留法（Multi-Stage Flash Distillation: MSF）は、加熱された海水を減圧された蒸発器で沸騰蒸発（フラッシュ）させ、その蒸気を凝縮して淡水を生産する技術である。Fig. 1-1 に MSF 概略図を示す[13]。発生した蒸気が凝縮する際に放出する熱（潜熱）を回収することによって熱効率を上げ、実用プラントでは多数の減圧室を組み合わせているため、多段式フラッシュ蒸留と呼ばれる[14]。プラント1基あたりの淡水生産能力が非常に大きく、大量生産に適するため、エネルギー資源が豊富な中東の産油国で多く採用されている。原水の水質に関わらず浄水能力が高い。生産される水は蒸留水なので、飲料水用には硬度が低すぎてミネラル分を添加するなどの処置が必要である。また、水を蒸発するのに大きなエネルギーを使用するため、エネルギー消費量が大きく、それに伴う環境負荷も大きいという欠点が挙げられる。

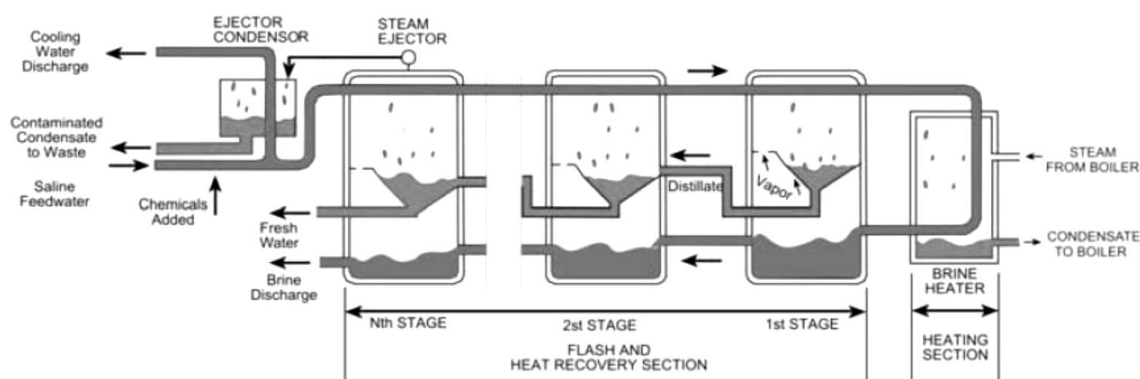


Fig. 1-1 多段式フラッシュ蒸留法（MSF）概略図 [13].

1.2.1.2. 多段効用蒸留法 MED

多段効用蒸留法（Multi-effect distillation: MED）は、複数の効用缶を連結し、二番目以降の効用缶では、直前の効用缶で発生した蒸気を用い、効用の数だけ蒸発を繰り返す方法であり、MED は MSF と同じく蒸留を行うことから、MSF と同じ長所と短所を持つ。しかし、熱効率が低いことから MSF に比べて、電力消費量が少ないプロセスであり [15]、MSF より経済性に優れているが、後述する逆浸透膜法（RO）と比べると劣る。プラント 1 基あたりの淡水生産能力は大きく、大量生産に適する。

世界における淡水化プラントの建設実績を Fig. 1-2 に示す [16]。縦軸は 1 日当たりの造水量（ m^3 ）である。MSF は中東やアフリカで導入実績が多いが [17]、後述する逆浸透膜法（RO）が近年急速に拡大していることがわかる。次項では RO を始めとする膜を利用した浄水技術について述べる。

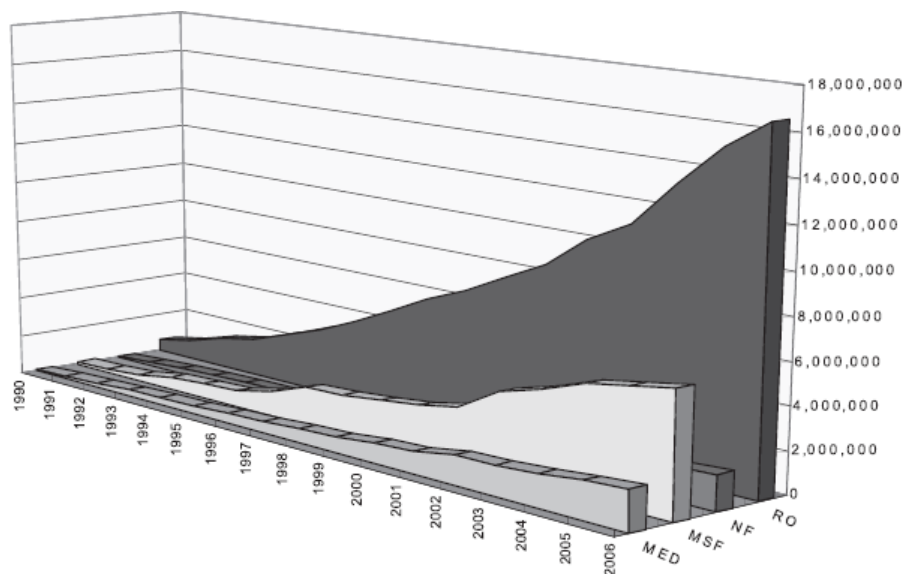


Fig. 1-2 世界での淡水化施設の建設実績（単位 $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$ ） [16].

第1.2.2項 膜を利用した浄水技術

1.2.2.1. 濾過膜の分類

膜利用した浄水技術の代表として逆浸透膜法が挙げられる。逆浸透膜は濾過膜の一種であるので、まず濾過膜の分類について説明する。濾過膜の種類としては、逆浸透膜（Reverse

osmosis membrane: RO) , 限外濾過膜 (Ultrafiltration membrane: UF) , そして精密濾過膜 (Microfiltration membrane: MF) に区別される. なお RO 膜のうち, 塩類の阻止率が 70 %程度 のものをナノ濾過膜 (Nanofiltration membrane: NF) と呼び, 分類することがあるが, ここでは NF 膜は RO 膜の一種として扱う. Table 1-1 に濾過膜の種類ごとに代表的な素材, 細孔径, 濾 過操作圧力について整理した. 素材としては, 様々なものが挙げられ, 製法によって細孔径 もある程度制御できる. 細孔径による厳密な定義はされていないが, おおよそ RO 膜が 2 nm 以 下で, UF 膜が 2~100 nm で, MF 膜は 100 nm~10 μm とされている. 細孔径が小さくなると, 透 過するのに必要なエネルギーも大きくなり, RO 膜は通常約 6 MPa もの大きな圧力を加える必 要がある. 圧力が大きくなる一因として, 次に説明する浸透圧が関係する.

Table 1-1 濾過膜の種類.

	逆浸透膜 RO	限外濾過膜 UF	精密濾過膜 MF
代表的な素材	酢酸セルロース 芳香族ポリアミド ポリビニルアルコール ポリスルホン	酢酸セルロース ポリスルホン ポリアクリロニトリル ポリエーテルスルホン	ポリエチレン ポリプロピレン ポリカーボネート ポリテトラフルオロエチレン
細孔径	0.1~2 nm	2~100 nm	100 nm ~ 10 μm
操作圧力	≒ 6 MPa	≦ 0.3 MPa	≦ 0.2 MPa

1.2.2.2. 浸透圧

Fig. 1-3 に示すように, 半透膜 (Fig. 1-3 中 Membrane) を挟んで濃度の異なる溶液 (Concentrate Solution と Diluted Solution) を接したとき, 濃度勾配を減らすために濃度の低い 溶液側から濃度の高い溶液側へと溶媒が移動 (Flow 矢印方向) し, 圧力差が生じる. この圧 力差のことを浸透圧と呼ぶ. 浸透圧 π [atm]は, ファントホッフの式によって表される [18].

$$(Eq. 1-1) \quad \pi = MRT$$

ここで, M はモル濃度 [mol L^{-1}] で, R は気体定数 [$\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$], T は温度 [K] である. 浸透 圧はモル濃度に比例するため, 塩濃度の高い海水の浸透圧は大きい. 3.5 %の塩化ナトリウム 水溶液の浸透圧を (Eq. 1-1) から計算すると温度 25 °C で 29 atm と求められる.

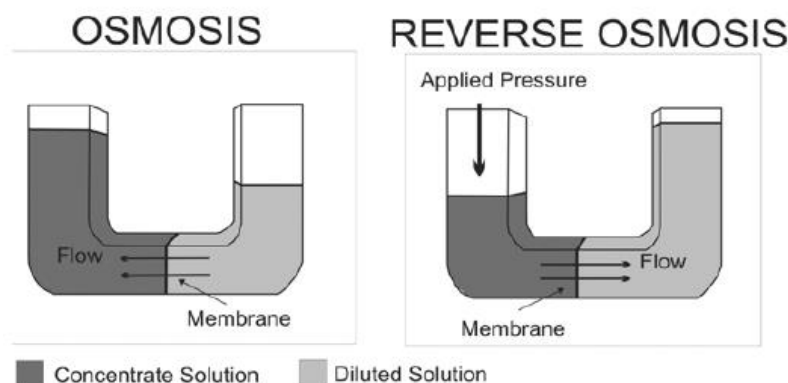


Fig. 1-3 正浸透 (OSMOSIS, 左) と逆浸透 (REVERSE OSMOSIS, 右) [13].

1.2.2.3. 逆浸透膜法 RO

逆浸透膜法 (Reverse Osmosis: RO) は, Fig. 1-3 右に示すように, 海水に浸透圧以上の圧力をかけて, 半透膜に真水のみを透過させて淡水を得る手法である [13,19–22]. 上述の通り, 海水の浸透圧が約 29 atm (~ 3 MPa)であるため, 通常 RO システムでは 5.5~6 MPa の圧力をかける必要がある. 原水に不純物が含まれると, RO 膜の細孔がつまってしまうため, 通常 MF 膜や UF 膜で前処理される. また逆浸透すると, 原水濃度は上昇し, さらに浸透圧が大きくなるため, 通常はクロスフロー方式で RO 膜表面に対して平衡に原水が流れる. MSF や MED と異なり, 常温での運転が可能であるため, プラントの腐食が少なく, 蒸発させる必要がない分, 消費エネルギーも MSF や MED に比べて小さいが, 高圧に加圧するためのポンプに必要な電気エネルギーが多くを占める. 生産される水は MSF や MED に比べて塩分濃度がやや高い. 排水は塩分濃度が高く, そのまま放流すると環境に負荷を与えるため, 下水処理水と混合して塩分濃度を海水並に調製してから放流するなどの工夫がとられている [23]. Fig. 1-4 に世界における海水淡水化プラントの技術別造水量の内訳を示す [24]. 約 60 %が RO 法により, 増水されており, 中東産油国以外の地域での淡水化プラントの主流となっている [17]. 我が国でも福岡市にあるまみずピア (造水量 5 万 $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$) や沖縄県にある海水淡水化センター (造水量 4 万 $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$) など大型の RO 海水淡水化施設が設置されている.

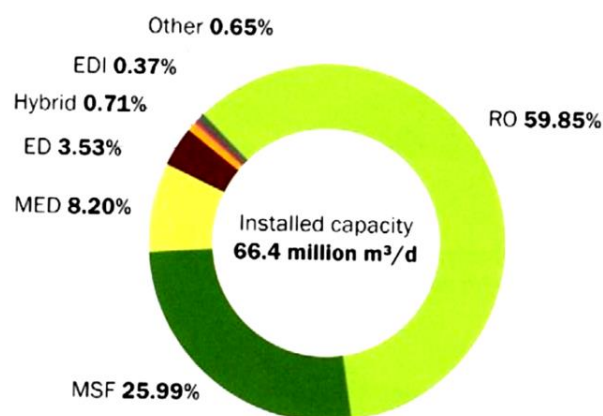


Fig. 1-4 海水淡水化プラントの技術別造水量内訳 [24].

1.2.2.4. 正浸透膜法 FO

正浸透膜法（Forward Osmosis: FO）は浸透圧をそのまま利用する方法であり，逆浸透膜の逆という意味から正浸透膜という名前が付けられている．半透膜を介して処理したい溶液に高濃度のドロー溶液を触れさせ，浸透圧によって処理溶液から水を吸い取り，ドロー溶液から溶質を取り除くことによって，純水を得ることができる．ドロー溶液は容易に除去できる物質が研究されており，温度によって溶解度が大きく変わる硝酸カリウムや磁力で分離可能な溶媒や低温でガス化するものなどが挙げられる [11,25,26]．近年はアンモニア二酸化炭素 FO システム [27] と呼ばれるアンモニアと二酸化炭素からなる化合物が低温でガス化するため簡単に分離除去できるため，ドロー溶液として用いられる．

1.2.2.5. 電気透析法 ED

電気透析法（Electrodialysis: ED）の装置の構成は Fig. 1-5 に示されるように，陽極と陰極が端にあり，陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が交互に隔壁として用いられる [28–30]．電極に電位をかけると，クーロン相互作用によって，陽イオンは陰極に，陰イオンは陽極に引き付けられ，脱塩室からイオン交換膜を通り，濃縮室にて濃縮される．濃度が濃い海水などでは電力消費が増大し，設備費も大きくなるため，塩分濃度が 1,000～2,000 mg L⁻¹ 程度のかん水の浄水に主として用いられる．日本国内では沖縄本島や瀬戸内海の島々の小型浄水場の低塩類濃度の脱塩に使われている他，濃縮作用を利用して，製塩技術に用いられている．

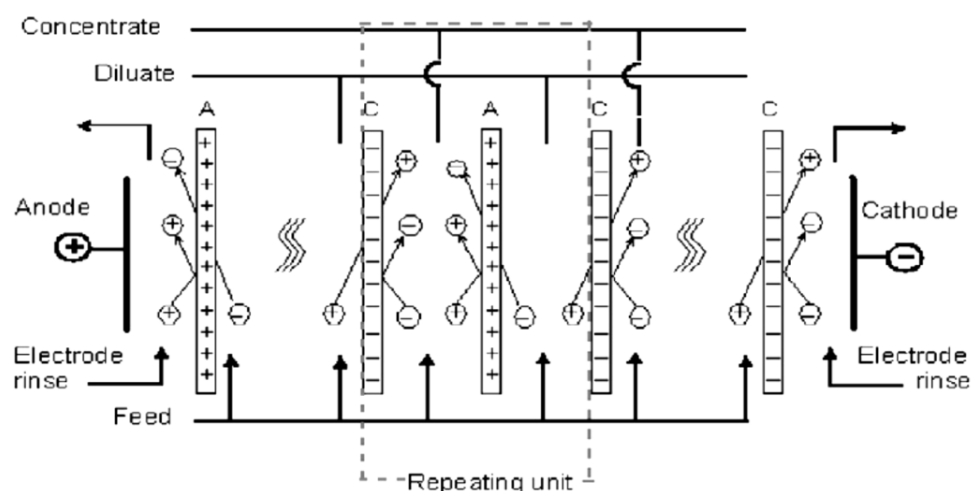


Fig. 1-5 電気透析装置の概略図 [30].

図中の C, A はそれぞれ陽イオン交換膜, 陰イオン交換膜を示す.

第1.2.3項 容量性脱イオン法 CDI

容量性脱イオン法 (Capacitive deionization: CDI) は RO や EDI に代わるエネルギー効率の良い浄水法として提案された [26,31–33]. CDI の装置の構成は, 2 つの電極とイオンを含む水溶液から成る. Fig. 1-6 に CDI における浄水プロセスと再生プロセスを示す. 電極に電圧を印加すると, クーロン相互作用によって, 陽極付近には陰イオンが集まり, 陰極付近には陽イオンが集まり, それぞれ電気二重層を形成する [34–36]. 電極の表面にイオンが引き寄せられているので, イオン濃度を低減することが出来る. これはスーパーキャパシタの充電操作と本質的に同じ原理である. また, 電気二重層内のイオン濃度が飽和に達すると, これ以上電極表面にイオンが吸着できなくなるため, 電圧を 0 にするか, または逆電圧をかけることによって, 電極表面を再生することが出来る (Fig. 1-6 (b)). これはスーパーキャパシタにおける放電過程と同じである. CDI は原理的に電極界面に引き寄せることの出来る量のイオンしか処理できないため, 比較的低濃度の塩水の浄水に用いられている. CDI はエネルギーコストに優れ, 環境負荷も小さい [33]. この技術は比較的新しく, 新素材を応用する等によって革新的進歩をもたらす可能性がある.

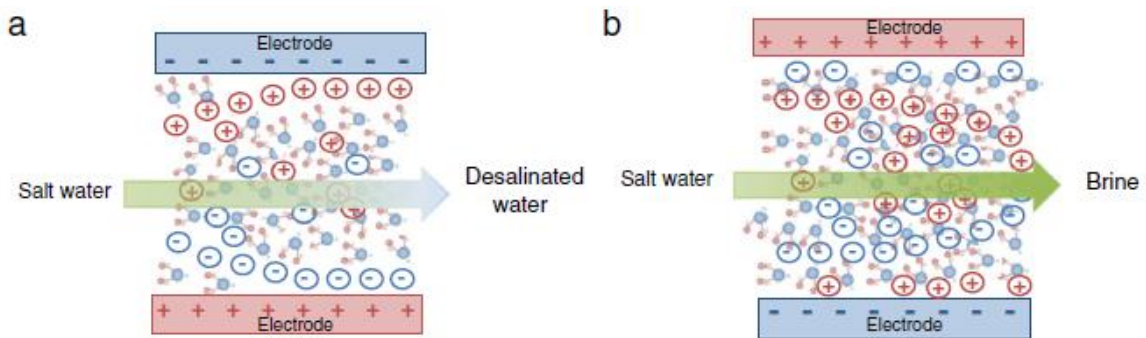


Fig. 1-6 CDIにおける浄水プロセス(a)と再生プロセス(b).

第1.2.4項 浄水技術の必要なエネルギー比較

これまで述べた浄水技術に必要なエネルギーを Table 1-2 に示す [37]. 当然ながら装置の規模や脱塩水の到達塩分濃度によってエネルギー効率が大きく変わるため、単純に比較することは難しいが、傾向としては、MSF や MED は蒸留に伴う熱エネルギーと通水ポンプのための電気エネルギーのため、他の浄水技術よりも必要エネルギーが 1 桁大きい。RO は浸透圧を超えるだけの圧力に加圧するためのポンプに電気エネルギーを消費するため、 $2\text{--}6\text{ kWh m}^{-3}$ であり、EDI も $0.4\text{--}8.7\text{ kWh m}^{-3}$ と RO おおよそ同じオーダーである。CDI は他の技術に比べてかなり小さく魅力的である。浄水技術に関わらず、熱力学的な観点から浄水に必要なエネルギー W (kWh m^{-3}) は下記式によって与えられる [25,38].

$$(Eq. 1-2) \quad W = \frac{0.296T}{n_{out}-n_{in}} \int_{n_{in}}^{n_{out}} \log\left(\frac{p_a}{p^0}\right) dn$$

ここで、 n_{out} と n_{in} はそれぞれ浄水後と浄水前のモル濃度で、 T は温度(K)、 p_a と p^0 はそれぞれ塩水と純水の蒸気圧(Pa)である。(Eq. 1-2) から、濃度 3.5, 0.5 % の塩水の浄水に必要なエネルギーはそれぞれ $1.09, 0.12\text{ kWh m}^{-3}$ と計算される [37]. したがって、CDI は熱力学的に最低限必要な浄水エネルギーにかなり近づいていると言える。

以上から本研究では CDI 技術の新しい展開に注目した。次項では、CDI のこれまでの研究を述べる。

Table 1-2 浄水技術の必要エネルギー比較 [37].

	必要エネルギー / kWh m ⁻³
Multi-stage flash (MSF)	10-58
Multi-effect distillation (MED)	6-58
Reverse osmosis (RO)	2-6
Electrodialysis (EDI)	0.4-8.7
Capacitive deionization (CDI)	0.1-2.03

第1.2.5項 CDI 用電極のこれまでの研究

CDI 技術の浄水能力は用いられる電極の種類に大きく依存する。これまで電極材料として、活性炭、アルミナ/シリカ複合材、カーバイド由来カーボン、カーボンエアロゲル、カーボンナノチューブ/カーボンナノファイバー複合材、グラフェン、メソポーラスカーボンなどが研究されてきており、アルミナ/シリカ複合材以外は炭素材料である。それらの吸着容量を Fig. 1-7 に時系列で示す [37,39-47]。CDI の先駆的な研究として、Farmer らは 1996 年に 192 対のカーボンエアロゲル電極を用いて、1.2 V の電圧印加によって 95 %の脱塩率を示した [48,49]。Gamby らは 2001 年に比表面積が 920 から 2088 m² g⁻¹まで 10 種類の活性炭で、電極の性能を評価し、125 F g⁻¹ もの高い電気容量の活性炭を得た [50]。Villar らは 2010 年に様々な多孔性炭素電極材料を比較した。比較した電極材料は活性炭クロス比表面積 (1199 m² g⁻¹)、カーボンエアロゲル (比表面積 560 m² g⁻¹)、多層カーボンナノチューブ (比表面積 210 m² g⁻¹)、化学賦活した活性炭 (比表面積 3091 m² g⁻¹) で、その中で、化学賦活した活性炭が塩化ナトリウム水溶液を吸着するための CDI 電極材料として適していることを示した [51]。2011 年に H. Li らは、単層カーボンナノチューブ (Single wall carbon nanotube: SWCNT)、二層カーボンナノチューブ (Double wall carbon nanotube: DWCNT)、グラフェンを CDI 電極材料とし、グラフェンよりも SWCNT・DWCNTの方が高いイオン吸着能 (12.79 μmol g⁻¹) があることを示した [52]。Li らの研究で用いられた SWCNT と DWCNT の比表面積はそれぞれ 453, 77 m² g⁻¹であり、グラフェンの比表面積の理論値 2,630 m² g⁻¹ とはかけ離れている。また、同研究に用いられた電極は、電気伝導材料としてのグラファイトとバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンが

それぞれ 20 %, 10 %含まれている。したがって、本来大きな表面積を有する SWCNT を用いた電極を採用することによって、CDI 電極の性能が向上する余地が大きいと考えられる。

第1.2.6項 望ましい今後の CDI 関連電極

CDI による脱イオン操作の原理は、上述した通り、スーパーキャパシタ（電気二重層キャパシタ）における充電操作と原理的に同じであるため、CDI 用電極に求められる要件はスーパーキャパシタ用電極材料に求められる要件と同じである。CDI 関連の電極に求められる要件は、①イオン吸着するための大きな表面積と、②効率的に帯電させるための高い電気伝導性の 2 つである。これによって、環境への負担が少ない、クリーンな浄水技術の確立が可能となる。これまで広く活性炭が電極として用いられてきたが、活性炭電極の研究はかなり成熟しており、新しい技術発展の要素を見出すのは困難である。近年発見されたナノカーボン材料は、比表面積の大きさだけでなく、電気的特性が活性炭よりもはるかに優れているため、新規電極材料として有望であり、CDI 関連技術の更なる性能向上が期待される。しかし CDI 関連の電極として、これまでに報告されているナノカーボン材料を用いた例では、表面積を十分に活用できていない [52-56]。また、それらナノカーボン材料を用いた電極においても、多くは他の物質との複合材料に関する研究で、ナノカーボン材料単体のイオン吸着に関する基礎的な研究は少ない。したがって、本研究では、固有の特性を十分に活用するために必要な要素を明確にし、薄膜状のナノカーボン材料の可能性を引き出すこととする。

次節では代表的なナノカーボン材料について説明する。

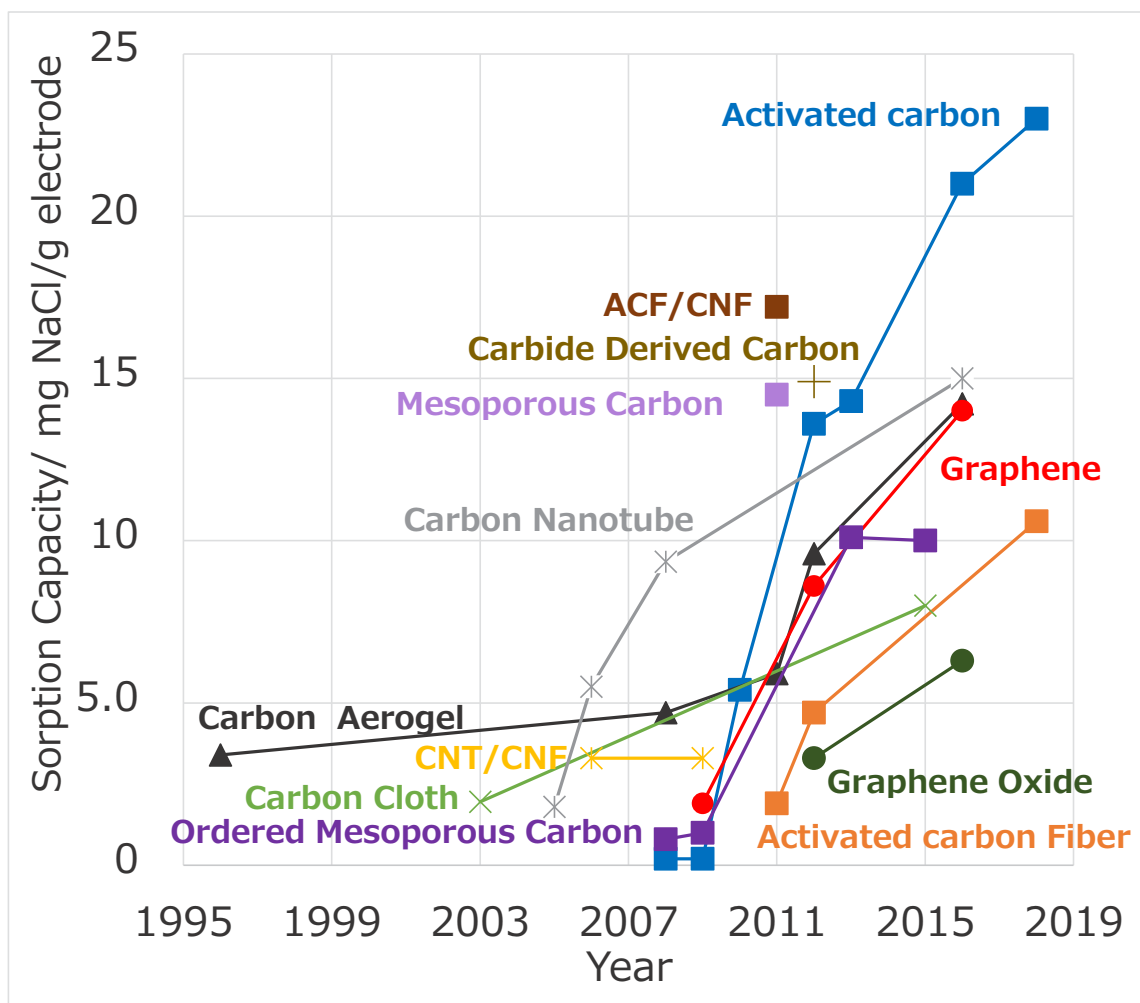


Fig. 1-7 様々な電極材料における吸着容量の推移 [37].

AC: Activated Carbon, ACF: Activated Carbon Fibers, CNF: Carbon Nanofibers, AMC: Activated Mesoporous Carbon, CA: Carbon Aerogel, CC: Carbon Cloth, CDC: Carbide Derived Carbon, CNT: Carbon Nanotube, GO: Graphite Oxide, MC: Mesoporous Carbon, OMC: Ordered Mesoporous Carbon.

第1.3節 新規薄膜状カーボン素材としてのナノカーボン

炭素はグラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、ダイヤモンド、カルビンなど非常に多くの同素体を持ち、物質によって性質も大きく異なる。特にカーボンナノチューブを始めとするナノカーボン材料は様々な物理・化学的特性に優れており、近年の合成法が確立されて以来、世界中で活発に研究されている。これらナノカーボンは構造と特性がカーボン材料

の中では以下に述べるように比較的良く理解されている．そのため，本研究では，より明瞭な理解を得るために，薄膜状カーボンを創製するにあたりナノカーボンを用いた．本節では，それら代表的なナノカーボン材料について説明する．

第1.3.1項 カーボンナノチューブ CNT

1.3.1.1. CNT の性質

カーボンナノチューブ（Carbon nanotube: CNT）はその名の通り，炭素で構成され，直径がナノメートルオーダーのチューブ状になった物質であり，1991年に Iijima によって発見された [57]．このときの物質は多層カーボンナノチューブ（Multiwall carbon nanotube: MWCNT）である．のちに1993年に Iijima ら，Bethune らによって，別々に単層カーボンナノチューブ（Single wall carbon nanotube: SWCNT）の発見が報告された [58,59]．CNT を構成する炭素原子は 2s 軌道の電子を 1 つ励起させ，2p_z 軌道に遷移する．2s 軌道，2p_x 軌道，2p_y 軌道の 3 つの電子は sp² 混成軌道を形成し，それぞれの炭素原子と隣り合っている炭素原子との間で σ 結合を作る．各結合は 120 °をなすように配向し，これがハニカム状の骨格を保っている．sp² 混成軌道に関与しない 2p_z 軌道に存在する価電子は π 電子と呼ばれ，炭素原子同士の 2p_z 軌道が重なり合い，π 結合を形成する．CNT は軸方向に長い構造であるため，π 電子が大きな広がりを持ち，複数の CNT 間で強い π—π 相互作用が生じる．Table 1-3 に CNT の層数による分類と構造の模式図を示す．SWCNT のチューブの直径は約 1 nm であり，チューブの長さは数 mm に及ぶこともある．CNT は導電率が高く，機械的特性や熱的特性にも優れる [60]．SWCNT は後述するグラフェンを円筒状にしたような形をしている．CNT チューブを 1 周するカイラルベクトル \vec{C}_h は，円筒軸に垂直に円筒面を 1 周するベクトルであり，二次元六角格子の基本並進ベクトル \vec{a}_1 ， \vec{a}_2 と整数 n, m を用いて，

$$(Eq. 1-3) \quad \vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

と表される（Fig. 1-8） [61]．このカイラルベクトルを指数化した (n, m) をカイラル指数と呼び，SWCNT はカイラル指数によっても分類され，Table 1-4 に示す．このカイラル指数が， (n, n) のときアームチェア型， $(n, 0)$ のときジグザグ型，その他 (n, m) のときをカイラル型と呼ぶ．様々な巻き方のうち， $n+2m$ が 3 の倍数のとき，SWCNT は金属的な性質を持ち，その他のときは半

導体的な性質を持つ。カイラルベクトルの大きさがチューブの円周となるので、CNT の半径 R は次式で表される。

$$(Eq. 1-4) \quad R = \frac{a_{C-C}}{2\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}$$

ここで、 a_{C-C} は最近接炭素間距離で 0.1421 nm である。また、カイラル角 θ は、

$$(Eq. 1-5) \quad \theta = \cos^{-1} \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}$$

と表される。CNT は機械的特性が高く、電気的特性・熱的特性にも優れるため、スーパーキャパシタ、水処理膜、ガス貯蔵、ドラッグデリバリーシステム (Drug Delivery System: DDS)、透明導電膜といった様々な分野への応用が期待される [62–68]。

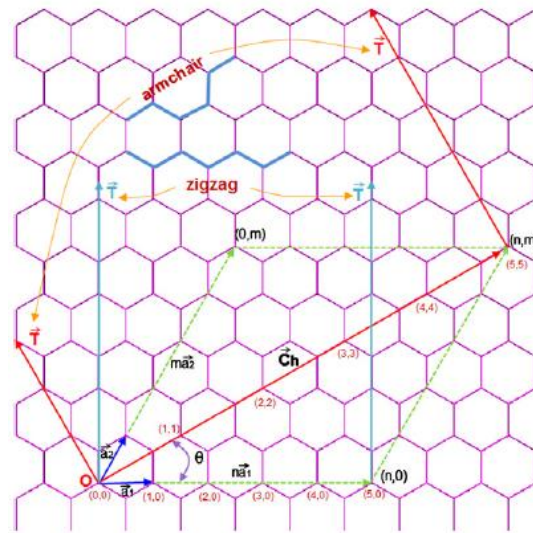


Fig. 1-8 グラフェンシート上での基本並進ベクトル \vec{a}_1 , \vec{a}_2 とカイラルベクトル \vec{C}_h [61].

Table 1-3 カーボンナノチューブの層数による分類.
層毎に色を変えて示しているが、全て同じ炭素原子からなる.



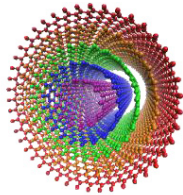


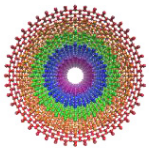

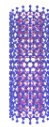
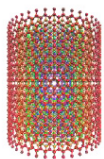


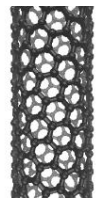
	SWCNT	DWCNT	MWCNT
plane view			
top view			
side view			

Table 1-4 カイラル指数による分類.

	アームチェア型	ジグザグ型	カイラル型
side view			
(n, m)	(7, 7)	(13, 0)	(10, 4)

1.3.1.2. CNTの製造方法

CNTの製造方法として主にアーク放電法、レーザーアブレーション法、化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition: CVD）が挙げられる [69]。アーク放電法は、フラーレンの合成法として 1990 年に発明されたもので、ヘリウム雰囲気下で炭素源となる 2 本のグラファイト電極を接触し、電流を流すことによって加熱し、陽極側のグラファイト電極から炭素原子を蒸発させてフラーレンを合成する方法である。グラファイト電極の先を尖らせ、電極間を少し離すとアーク放電が起き、より高温を得ることが出来るため、効率よくフラーレンを合成できる。CNTは陰極側に堆積物として生成する。SWCNTは鉄またはコバルト金属を触媒として、合成できる [58,59]。アーク放電法で合成したCNTは結晶性が良く、直径の細いCNTが得られるが、生産効率が低いため、量産には向かない。レーザーアブレーション法もフラーレン合成法の 1 つであり、アーク放電法でのグラファイト電極に鉄、コバルト、ニッケルなどの金属触媒を混ぜたものを用いる。電気炉で 1000 °C 以上に加熱し、強力なレーザーを照射することで、結晶性の高い SWCNT を得ることが出来る。生成する CNT の直径を制御しやすいという利点はあるものの、アーク放電法と同じく、量産には向かない。CVD 法は、様々な物質の薄膜形成のための蒸着法の一つである。アーク放電法・レーザーアブレーション法と異なり、炭素源はグラファイト棒ではなく、ガスである。触媒の導入方法によって、担持触媒法と気相流動法の 2 種類に分類される。担持触媒法は基盤を触媒に付着し、基板上で炭素源ガスを化学反応させて CNT を得る方法である。気相流動法は触媒を容器中のガスに浮遊・流動させ、その状態で化学反応させて CNT を得る方法である。アーク放電法やレーザーアブレーション法はグラファイト電極が全て蒸発してしまった時点で CNT の合成が終わるのに対し、CVD 法は炉内に注入し続けることによって CNT の連続生成が可能であり、量産化に適している。このため、CNT の生産では CVD 法が主流の生産方法となっている。

1.3.1.3. CNTのバンドル形成と分散

CNTは π 電子の広がりが大きいため、複数のCNT間で強い π — π 相互作用が生じ、バンドルを形成する (Fig. 1-9) [70]。バンドル状態では、外部表面積が減少し、SWCNTの高い特性を失うため、1本1本のレベルにまで分散化することが求められている。これまで界面活性剤を用いる方法が広く使われてきた [71,72]。界面活性剤ではSWCNTの分散性は良いものの、SWCNT表面との相互作用が強すぎて、界面活性剤を取り除くのが困難である。界面活性剤の存在は、電気的特性を下げる要因となるため好ましくない。Fukushimaらはプラスの電荷を帯

びたイオン液体を用いてバンドルを解き，CNT を分散した [73]．Lee らは配向性に優れるイミダゾリウムを有するイオン液晶を分散剤として用いた [74]．Kukobat らは Zn/Al ベースのゾルゲル分散剤を発明した [75–77]．この無機系分散剤は，希薄な酸を用いて，ほぼ完全に除去することが出来，SWCNT の高い電気伝導性を損なうことがないため，非常に魅力的である．本研究では，Zn/Al ゾルゲル分散剤を用いて，高表面積 SWCNT を得た．

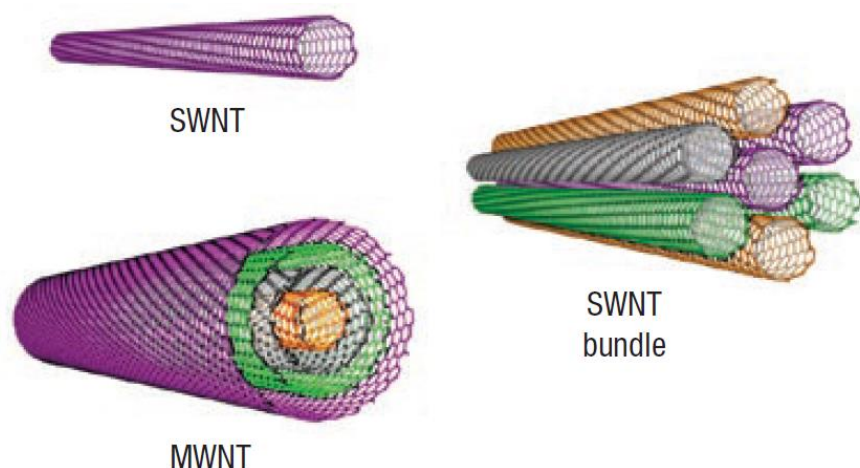


Fig. 1-9 SWCNT（左上），MWNT（左下）と SWCNT のバンドル構造（右） [70]．

第1.3.2項 単層カーボンナノホーン

単層カーボンナノホーン（Single wall carbon nanohorn: SWCNH）は，ナノカーボンの一種で，1998 年に Iijima らによって発見された [78]．SWCNH 一本の構造は，SWCNT と同じようにグラフェンシートから出来た円筒状の物質で，先端は円錐角が 19° 程度で 5 員環を含んだ閉構造を有し，その先端の直径は 2-6 nm 程度で，長さは 40-50 nm 程度である [79]．SWCNH は通常，数千個が集まって，球形集合体を形成する．この集合体はダーリアの花またはウニに喩えられる（Fig. 1-10）．SWCNH の製造には CO_2 レーザーアブレーション法が用いられる．金属触媒を含まないグラファイトターゲットに，室温 Ar ガス雰囲気中で， CO_2 レーザーを照射することによって，SWCNH が得られる．回転する大型グラファイトターゲットを用いることによって， 1 kg day^{-1} の大量生産が可能になった [80]．

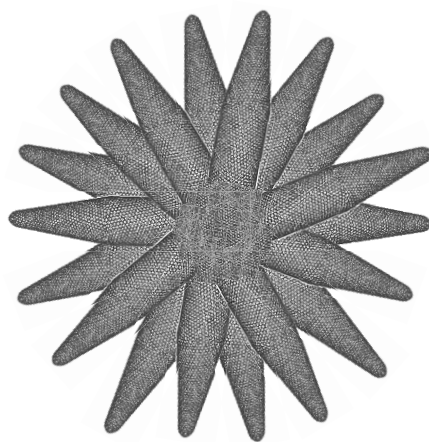


Fig. 1-10 単層カーボンナノホーン集合体の模式図.

第1.3.3項 グラフェン

グラフェンは、SWCNTと同様、 sp^2 炭素原子がハニカム状に並んだ構造を持つ (Fig. 1-11) . 2004年に Novoselov と Geim らによって発見された [81–84]. グラフェンは通常1枚のシート状のものを指し、多層に積み重ねたものがグラファイトである. グラフェン内の面内の炭素原子間距離が 0.142 nm に対して、グラファイトの層間距離は 0.335 nm と大きく、グラファイト層間は弱いファンデルワールス力によって上下に結びついている. Geim らはスコッチテープの粘着を用いて、グラファイトから剥がし取ってグラフェンを得た. このスコッチテープ法の他に、SiC を熱分解する手法や、CVD 法により製造される. 理論上の比表面積は $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に大きく、カーボン原子の高密度充填構造に由来する極めて大きい分散力により、分子やイオンと強く相互作用できるうえに、CNT 同様、物理的・化学的特性に優れるため、様々な分野への応用が期待されている [82,85–87].

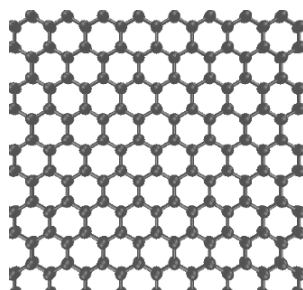


Fig. 1-11 グラフェン構造の模式図.

第1.4節 本研究の目的と意義

第1.4.1項 本研究の目的

CDI 関連の浄水技術は、他の浄水技術に比較してエネルギーコストが安く、かつ環境負荷が小さい。電極材料に高表面積化と高電気伝導性を併せ持つ新規ナノカーボン材料を用いることによって、優れた CDI 技術創製につながる可能性がある。これまで CDI 関連の電極として報告されているナノカーボン材料の多くは他の物質との複合材料であり、ナノカーボン材料単体の界面でのイオン挙動ならびにイオン挙動に対する外部電場の効果に関する基礎的な知見は少ない。本研究では、将来的に CDI 関連の浄水技術を革新しうる新規ナノカーボン材料を用いて、薄膜状ナノカーボンのイオン吸着・透過性を理解することを目的とした。検討した第一の課題は、極限的に薄いグラフェンにナノスケールの空隙（本研究ではナノウィンドウと呼ぶ）を賦与して、そのナノウィンドウのイオン透過性がいかなる因子で支配されているかを明らかにする端緒を得ることである。第二の課題はイオン吸着と分離に対する電圧印加の効果をミクロなスケールで理解するために、高表面積 SWCNT 電極を創製し、イオン透過性と電圧印加との関係を明らかにして、カーボン膜によるイオンの選択的濃縮分離膜への設計指針に役立てることである。

第1.4.2項 本論文の構成

本論文では、第 2 章において、ナノカーボン材料として単層カーボンナノホーンを用いて、低温酸化処理を施すことによるナノウィンドウ形成に関する細孔構造を評価した。第 3 章では、ナノウィンドウを有する単層カーボンナノホーンのイオン吸着特性について評価し、酸化条件によるナノウィンドウの形成具合とイオン吸着能について考察した。第 4 章では、Zn/Al ゼルゲル分散剤を用いて、高表面積 SWCNT フィルム電極を作製し、SWCNT 透水膜の特性を評価した。第 5 章では、SWCNT 膜電極を用いて浄水装置を作製し、イオン吸着特性について評価し、SWCNT 透水膜の有効性について示した。

第2章 単層カーボンナノホーンの低温酸化によるナノウィンドウの形成

第2.1節 緒言

第2.1.1項 背景

グラフェンや単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を始めとするナノカーボン材料は物理的・化学的に堅牢であり、大きな表面積を有することから、水処理 [66,85], 気体の貯蔵 [88,89], スーパーキャパシタ [67,86], ドラッグデリバリーシステム [68,90] など多方面の技術への応用が期待されている。ナノカーボン材料の表面積を効率的に利用することで、分子やイオンの選択性が向上し、更なる応用へとつながる。選択性を向上させる 1 つの手段として、グラフェン壁へナノスケールの窓 (ナノウィンドウ) の形成が挙げられる。例えばナノウィンドウを有するグラフェンを用いた気体分離のシミュレーションによると、気体分離の際に必要なエネルギー消費量を従来の蒸留法に比べて 9 割削減できるだけでなく、既存の膜の 2,000 倍程度の速度で分離が可能であることが報告されている [91]。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) や単層カーボンナノホーン (SWCNH) もグラフェン壁から構成されるので、ナノウィンドウ形成の制御技術を確立することによって、上述した各種技術への応用が促進される。したがって、本章では、ナノカーボン材料のグラフェン壁へのナノウィンドウの形成に焦点を当てる。ナノカーボン材料はグラフェンだけでなく、SWCNH や SWCNT などが挙げられる。2001 年以降、SWCNH 及び SWCNT へのナノウィンドウ導入は Murata らによって報告されている [92–98]。SWCNT はチューブ間のファンデルワールス力が大きく束状のバンドル構造を持つため、SWCNH に比べて外部表面積は小さくなる。それゆえ、SWCNT 表面へのナノウィンドウの導入は SWCNH に比べて難しく、SWCNT よりも SWCNH へのナノウィンドウ導入に関する研究が多くなされている。分子やイオンがナノウィンドウから内部へ浸透する現象は吸着測定によって評価が可能である。これまでの研究は、小さな昇温速度 (1 K min^{-1}) で、比較的高温域 (573–823 K) で、ナノウィンドウが形成されている。しかし、高温でのガス反応を用いた酸化処理では、短時間で反応が起きてしまうため、十分なナノウィンドウのサイズ制御が出来ない。本章では、573 K 以下の温度領域での酸化処理による、小さいナノウィンドウの形成を試みる。

第2.1.2項 ナノウィンドウとナノスケール細孔の違い

本項では、ナノウィンドウとナノスケール細孔（ナノ細孔）の概念の違いについて述べる。まず、細孔の説明をするために、物理吸着について説明し、吸着における分子と固体の相互作用を述べ、ナノウィンドウの概念について説明する。

2.1.2.1. 分子表面間の相互作用

物理吸着は、吸着質と吸着表面に働く分散力（van der Waals 力）による吸着である。2つの分子間に働く斥力と分散力による引力を考慮した、相互作用ポテンシャル $U_{ff}(r)$ は、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルで近似され、以下の式で表される [99].

$$(Eq. 2-1) \quad U_{ff}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right]$$

ここで、 ϵ_{ff} は対ポテンシャルの深さ、 σ_{ff} は $U_{ff}(r)=0$ となる吸着分子の大きさのパラメータである。吸着分子と固体表面 s との相互作用ポテンシャル $\phi_{fs}(z)$ を求めるには、複数の固体中の各原子と吸着分子に対 LJ ポテンシャルが作用すると考えてよく、それら対ポテンシャルを対について積分すると、下記の式が得られる。

$$(Eq. 2-2) \quad \phi_{fs}(z) = A_{fs} \left(\frac{\sigma_{fs}}{z} \right)^9 - B_{fs} \left(\frac{\sigma_{fs}}{z} \right)^3$$

ここで、 z は吸着分子の中心と固体表面の最外層までの距離で、 A_{fs}, B_{fs} は定数である。距離とポテンシャルの関係を Fig. 2-1 に示す。 $z=0$ の位置が固体の最外表面にある原子の面である。

(Eq. 2-2) における右辺第 1 項が斥力項であり、第 2 項が引力項である。相互作用ポテンシャルが極小の位置において、分子は固体表面で最も安定であり、これを平衡距離という。この平衡距離は分子と固体原子ひとつとの相互作用ポテンシャル極小の位置より、20 %以上小さく、固体表面に分子が強くひきつけられていることを示している。このようにして分子が固体表面に吸着する。

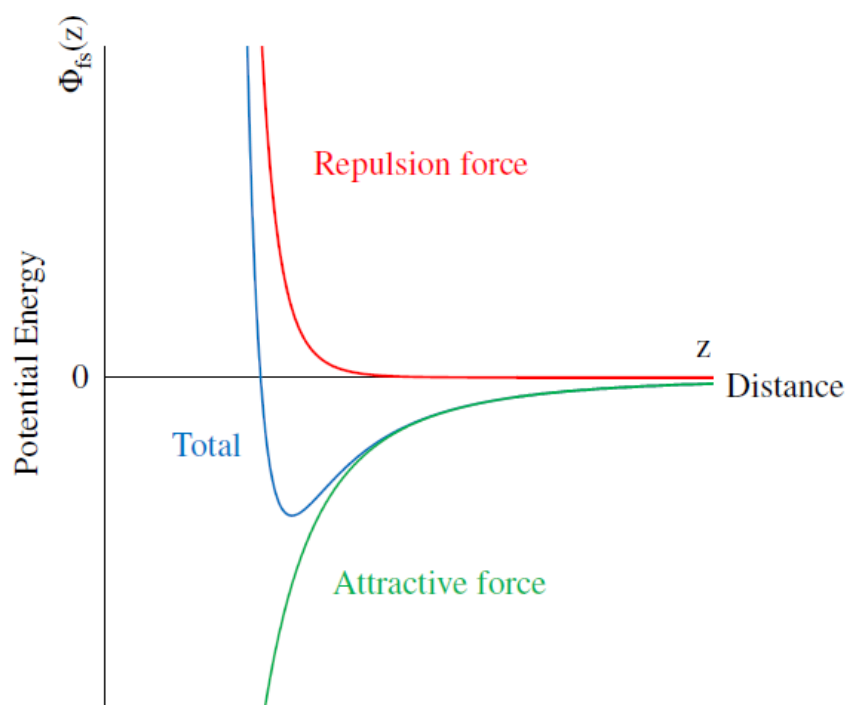


Fig. 2-1 吸着分子と固体表面とのポテンシャル曲線.

2.1.2.2. 細孔とナノスケール細孔

吸着分子が複数の固体表面から影響を受ける空間では、吸着ポテンシャル $\phi_{fs}(z)$ が重なり、単一表面よりもポテンシャルが深くなるため、分子がより強く吸着できる。このような空間を細孔と呼ぶ。細孔の一例としてスリット型細孔やシリンダー型細孔などがある (Fig. 2-2) 。例えば、スリット型細孔内の吸着分子を考えると、分子が受ける全相互作用ポテンシャル $\phi_p(z)$ は、スリット幅 H を用いて、以下で表される。

$$(Eq. 2-3) \quad \phi_p(z) = \phi_{fs}(z) + \phi_{fs}(H - z)$$

ここで、 H は二つの表面間（原子核位置）の距離であり、細孔空間の大きさを示す細孔径 w とは異なる。スリット幅が小さい場合、ポテンシャル曲線の重なりが大きくなるため、より強く吸着する。IUPACでは、細孔径の大きさによって、Table 2-1 のようにミクロ孔、メソ孔、マクロ孔に分類される [100]。ミクロ孔や数 nm 程度の小さなメソ孔を、ナノスケール細孔またはナノ細孔と呼ぶことがあるが、これは後述するナノウィンドウとは異なり、単に細孔のうち、細

孔径がナノメートルオーダーサイズのものを指す．実効細孔空間の大きさを示す細孔径 w と H は，固体原子サイズ σ_{atom} を用いて近似的に， $w \cong H - \sigma_{\text{atom}}$ で表されることが多い．

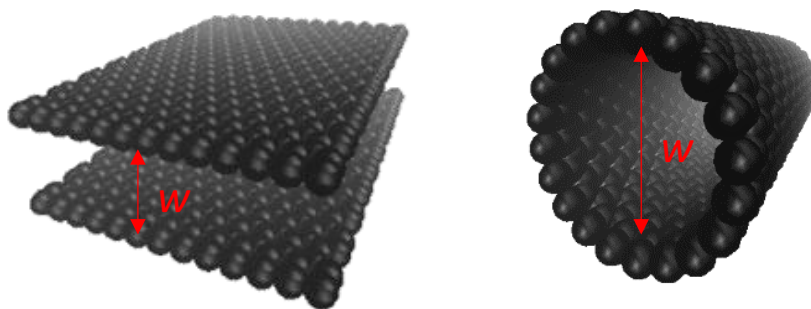


Fig. 2-2 スリット型細孔（左）とシリンダー型細孔（右）．図中の w は細孔径を示す．

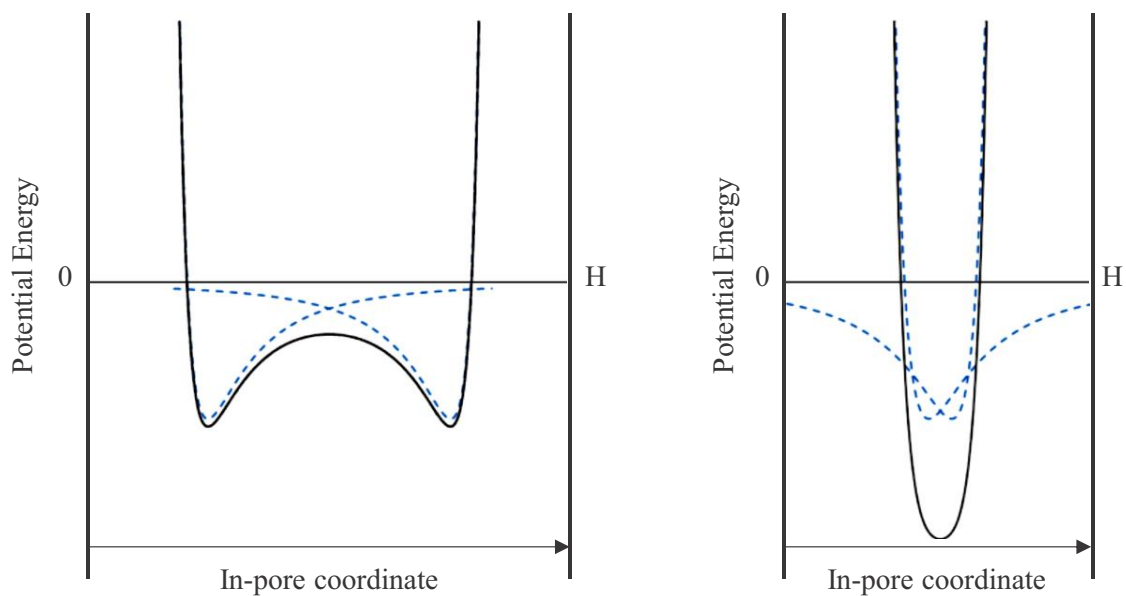


Fig. 2-3 異なるスリット幅 H における，吸着分子の細孔内での相互作用ポテンシャル．

Table 2-1 IUPAC による細孔径の大きさによる細孔の分類.

細孔の種類	細孔径 / nm
ミクロ孔	< 2
メソ孔	2 ~ 50
マクロ孔	> 50

2.1.2.3. ナノウィンドウ

ナノウィンドウは Fig. 2-4 に示すように、単原子平面状の欠陥の一種である。ナノスケール細孔では、吸着分子が細孔の入口において、細孔内に吸着している分子と相互作用を及ぼすことはない。しかしナノウィンドウを分子が透過する際は、ナノウィンドウ付近の表面に存在する他の分子との相互作用によって、ナノウィンドウ付近のエネルギー障壁が変化する。Vallejos-Burgos らは、ナノウィンドウ付近の官能基が、開閉するゲート機構 (Fig. 2-5) の役割を果たし、空気分離に有効であることを報告している [91]。Yang らは、Fig. 2-6 に示すように、熱処理した SWCNH 表面にナノウィンドウが形成していることを透過型電子顕微鏡で観察した [101]。ナノウィンドウは単なるナノスケール細孔にはない、特有の性質を持つことから、研究が進められている。

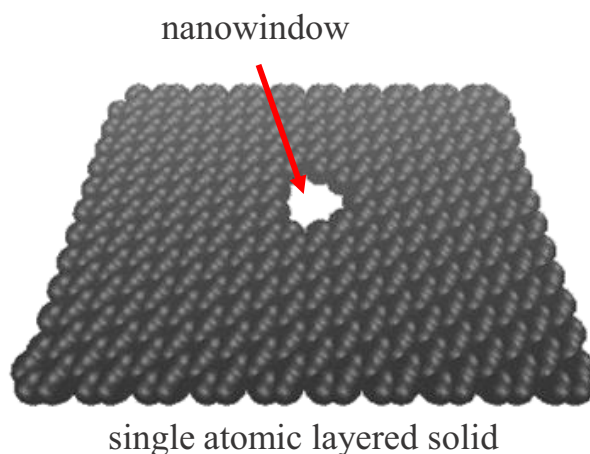


Fig. 2-4 ナノウィンドウの模式図.

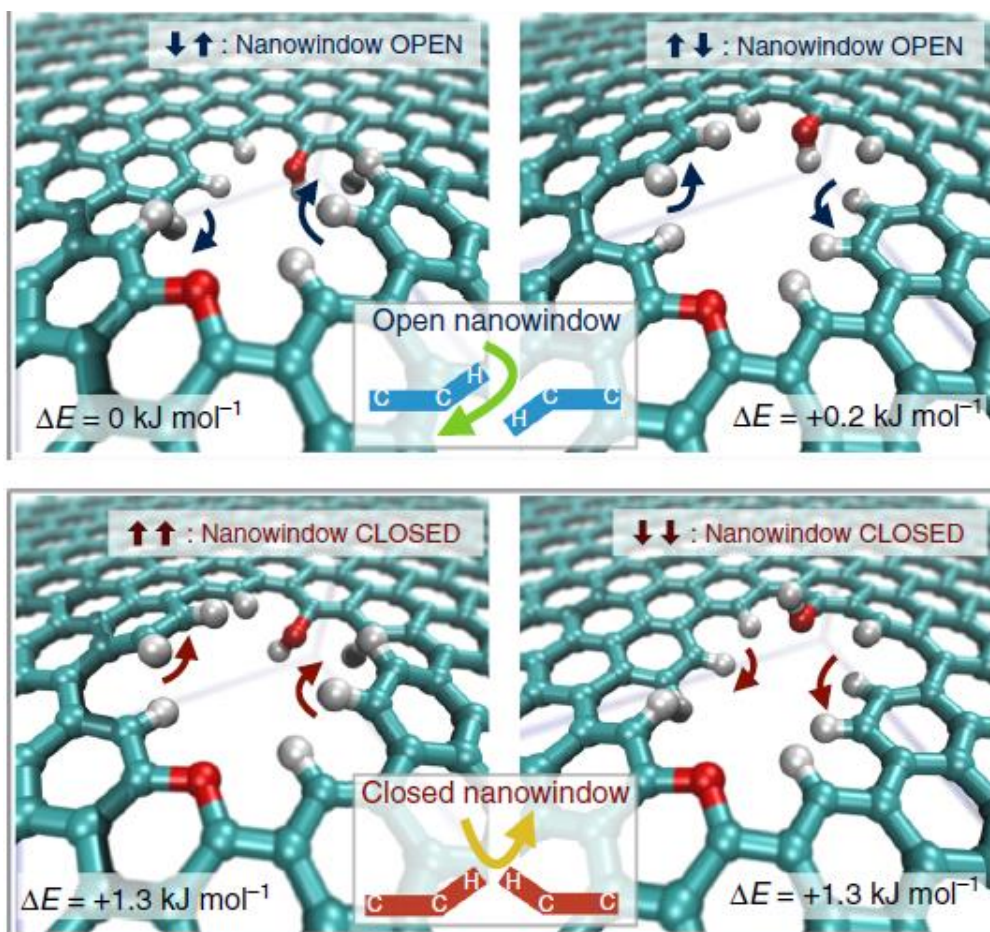


Fig. 2-5 グラフェン上のナノウィンドウの開閉機構 [91].

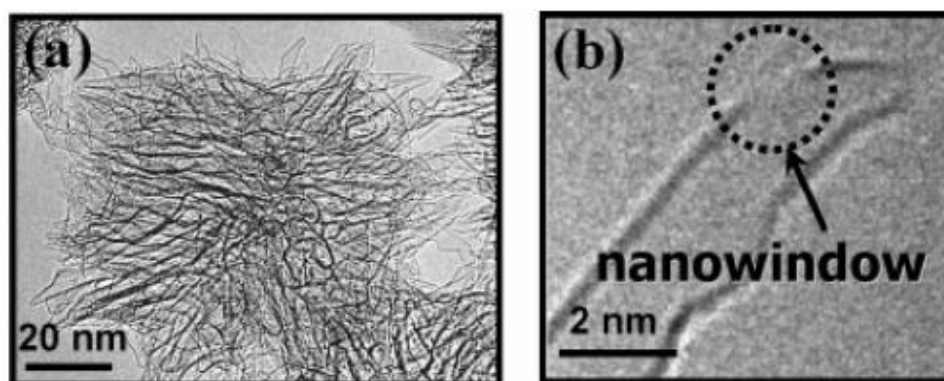


Fig. 2-6 SWCNH の透過電子顕微鏡像.

(a)未酸化処理の SWCNH 集合体, (b)ナノウィンドウを有する SWCNH [101].

第2.2節 実験方法

第2.2.1項 単層カーボンナノホーン (SWCNH)

本試験には、NEC 社の単層カーボンナノホーン(SWCNH: Single wall carbon nanohorn)を用いた。本 SWCNH は金属触媒を用いずに、CO₂ レーザーアブレーション法によって得られるため [78], 化学的に非常に純度が高い。SWCNH 表面へのナノウィンドウ形成に最適な酸化温度を決定するために、熱重量測定 (STA7200, 日立ハイテクサイエンス) を行った。

第2.2.2項 熱重量測定法 (TGA)

熱分析の代表的な手法の一つである熱重量測定 (TGA) は、試料を一定の速度で加熱、あるいは一定温度で保持したときの重量変化を測定する手法で、酸化、分解、吸脱着といった化学的、物理的变化の測定に用いられる。本研究で用いた TGA は、水平作動天秤方式をデジタル制御するため、高感度でベースライン安定性が高く、 μg オーダーの変化を検出することができる。本研究での測定条件は、1 K/min の加熱速度で 373 K から 1273 K まで昇温し、空気雰囲気での試料の重量変化を測定した。なお、前処理として、373 K まで昇温した後に 1 時間保持した。

第2.2.3項 試料の加熱条件

Table 2-2 に試料の加熱条件を示す。緒言で述べたように、加熱温度 570 K 以上でのナノウィンドウの形成は報告されているので、加熱温度は 473, 503, 523 K とし、空気中で加熱した。なお試料名は、熱処理を施していない SWCNH を NH とし、その他加熱試料は NH-T_H-t_H と表す。ここで、加熱温度、加熱時間をそれぞれ T_H (K), t_H (h) とした。

Table 2-2 試料の加熱条件

試料名	加熱温度	加熱時間
NH	加熱処理なし	
NH-473-20	473 K	20 h
NH-473-70		70 h
NH-503-20	503 K	20 h
NH-503-70		70 h
NH-523-20	523 K	20 h
NH-523-70		70 h

第2.2.4項 SWCNH の細孔構造及び表面解析

SWCNH の細孔構造や容量を分析するために、容量法による比表面積・細孔分布測定装置 (Autosorb IQ2, Quantachrome 社) を用いて、窒素吸着等温線を測定した。等温線測定前に、423 K で 1 mPa の雰囲気中で 2 h 前処理を行った。

吸着等温線の解析法として、多くの理論が報告されているが、ナノカーボン類の窒素吸着等温線の解析法は、Brunauer-Emmett-Teller(BET)法 [102,103], α_s プロットを用いた Subtracting pore effect (SPE) 法 [104,105], 急冷固体密度汎関数理論 (Quenched Solid Density Functional Theory: QS-DFT) などが幅広く用いられる。次項にそれぞれの解析法を簡単に示す。

第2.2.5項 細孔構造および表面構造の解析法

2.2.5.1. Langmuir 理論

BET 法は Langmuir の単分子層吸着理論を多分子層吸着へと拡張しているため、まず Langmuir 理論 [106]について説明する。吸着サイトの総数、吸着圧力及び吸着温度がそれぞれ N_{site} , P , T の場合、分子が N_m 個吸着して平衡になった状態を考える。Langmuir 理論には次の仮定が用いられる。

①吸着分子は固体表面の特定の吸着サイトに吸着される.

②1つの吸着サイトには1つの分子しか吸着されない.

③吸着された分子は周りの吸着分子に影響されない.

④すべての吸着結合力は同じである.

⑤単位時間当たりの吸着分子数（吸着速度）は分子が吸着していない吸着サイトに衝突した分子数に比例する.

⑥単位時間当たりの脱離分子数（脱離速度）は吸着されている分子に比例する.

気体分子運動論より，単位面積単位時間当たりの吸着サイトに衝突する吸着分子のモル数 μ は，（Eq. 2-4）で示される.

$$(Eq. 2-4) \quad \mu = \frac{P}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}}$$

衝突した分子が吸着サイトに吸着する割合を α としたとき，吸着速度 V_{ads} と脱離速度 V_{des} は下記の式で表される.

$$(Eq. 2-5) \quad V_{ads} = k_{a0}\alpha(N_{site} - N_m)\mu = \frac{k_{a0}\alpha(N_{site} - N_m)P}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} = k_a P(N_{site} - N_m)$$

$$(Eq. 2-6) \quad V_{des} = k_d N_m$$

ここで比例定数を $k_a (= \frac{k_{a0}\alpha}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}})$, k_d とした. このとき，平衡状態であるため， V_{ads} と V_{des} は等しくなるので，以下が成り立つ.

$$(Eq. 2-7) \quad \frac{N_m}{N_{site} - N_m} = \frac{k_a}{k_d} P$$

$k_a/k_d = a$ として（Eq. 2-7）を N_m について整理すると，（Eq. 2-8）で表される Langmuir 式が得られる.

$$(Eq. 2-8) \quad N_m = \frac{aN_{site}P}{1 + aP}$$

となる． (Eq. 2-8) の両辺に吸着分子の体積 c_m をかけると， (Eq. 2-9) が得られる．

$$(Eq. 2-9) \quad N_{ad} c_m = \frac{a N_{site} c_m P}{1 + aP}$$

左辺は吸着分子の吸着量となるため V とし， $N_{site} c_m$ は吸着分子が単分子層全てに吸着したときの吸着量に等しくなるため，これを V_m と書き直し再度， (Eq. 2-9) を整理すると， (Eq. 2-10) が得られる．なお， V_m を単分子層吸着量または単分子膜容量という．

$$(Eq. 2-10) \quad V = \frac{a V_m P}{1 + aP}$$

これを P/V と P について整理すると， (Eq. 2-11) が得られる．

$$(Eq. 2-11) \quad \frac{P}{V} = \frac{1}{a V_m} + \frac{P}{V_m}$$

したがって， P/V と P をそれぞれ縦軸，横軸にプロットして直線を得たときの傾きと切片から， V_m と a を算出できる．Langmuir 式は統計熱力学，熱力学，質量作用の法則，絶対反応速度論などを用いても導き出される．速度論的な取り扱いを行うと， k を定数， E_d を脱離時の活性化エネルギーとすれば，定数 a は (Eq. 2-12) で表される．

$$(Eq. 2-12) \quad a = k \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

2.2.5.2. BET 理論

Brunauer, Emmett 及び Teller ら三者は 1938 年に上述した Langmuir の単分子層吸着理論を拡張し，古典統計論的に多分子層吸着理論を出した [102,103]. この理論は，表面相互作用は分子間相互作用よりは強いが，Langmuir 理論の活性吸着サイトの相互作用よりはずっと弱い科学的により均一な表面に適用される．表面には分子が吸着するサイトがあり， $0, 1, 2, \dots, i$ 層の吸着分子を吸着しているサイト数をそれぞれ $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ とする．まず 1 層目では Langmuir の理論と同様にして吸着平衡を考えると， (Eq. 2-13) 式が得られる．

$$(Eq. 2-13) \quad a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

ここで左辺，左辺はそれぞれ吸着速度，脱離速度であり， P は気体の平衡圧， E_1 は 1 層目の吸着熱， a_1, b_1 は定数である． E_1, a_1, b_1 は 1 層目に吸着している分子の数に依存せず，吸着サイトはエネルギー的に常に等しいと仮定している．

$$(Eq. 2-14) \quad a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

これを s_1 について変形すると,

$$(Eq. 2-15) \quad s_1 = \frac{a_1}{b_1} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) s_0 P$$

となる. 2層目の吸着平衡を考えると, 吸着速度は1層目の分子への凝縮速度に等しく, 脱離速度は2層目からの蒸発速度に等しいと仮定でき, 上記と同様に a_2 について変形すると,

(Eq. 2-16) が得られる.

$$(Eq. 2-16) \quad s_2 = \frac{a_2}{b_2} \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right) s_1 P = \left(\frac{a_2}{b_2}\right) \left(\frac{a_1}{b_1}\right) \exp\left(\frac{E_2+E_1}{RT}\right) s_0 P^2$$

これらを一般化すると, i 層目では (Eq. 2-17) が得られる.

$$(Eq. 2-17) \quad s_i = \left(\frac{a_i}{b_i}\right) \left(\frac{a_{i-1}}{b_{i-1}}\right) \cdots \left(\frac{a_2}{b_2}\right) \left(\frac{a_1}{b_1}\right) \exp\left(\frac{E_i+E_{i-1}+\cdots+E_2+E_1}{RT}\right) s_0 P^i$$

ここで, 2層目以上に吸着した分子の吸着熱 E_2, E_3, \dots は, 液体の蒸発熱 E_L に等しいと仮定し,

$$(Eq. 2-18) \quad E_2 = E_3 = \cdots = E_i = E_L$$

2層目以上では, 固体表面からの吸着相互作用は1層目に比べて小さく, 主として吸着分子間の相互作用によって吸着するので, 定数 a_i, b_i の比は2層以上では変わらないものとし, 定数 g とおく.

$$(Eq. 2-19) \quad \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \cdots = \frac{b_i}{a_i} = g$$

さらに $x = \frac{P}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$ とし, $c = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$ とおくと, (Eq. 2-15) 及び (Eq. 2-17) は以下で表される.

$$(Eq. 2-20) \quad s_1 = \frac{a_1}{b_1} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) s_0 P = s_0 c x$$

$$(Eq. 2-21) \quad s_i = \left(\frac{a_i}{b_i}\right) \left(\frac{a_{i-1}}{b_{i-1}}\right) \cdots \left(\frac{a_2}{b_2}\right) \left(\frac{a_1}{b_1}\right) \exp\left(\frac{E_i+E_{i-1}+\cdots+E_2+E_1}{RT}\right) s_0 P^i = s_0 c x^i \quad (i \geq 2)$$

また，全吸着量 v は (Eq. 2-22) で与えられる．

$$(Eq. 2-22) \quad v = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i = s_1 + 2s_2 + 3s_3 + \cdots + i s_i + \cdots$$

これに，(Eq. 2-20) と (Eq. 2-21) を代入すると，

$$(Eq. 2-23) \quad v = s_0 c (x + 2x^2 + 3x^3 + \cdots + ix^i + \cdots)$$

が得られる．さらに両辺に x をかけると，

$$(Eq. 2-24) \quad xv = s_0 c (x^2 + 2x^3 + 3x^4 + \cdots + (i-1)x^i + ix^{i+1} + \cdots)$$

となるので，(Eq. 2-24) を (Eq. 2-23) の両辺から引くと，

$$(Eq. 2-25) \quad (1-x)v = s_0 c (x + x^2 + \cdots + x^i + \cdots)$$

となり，右辺は無限等比級数であるので，全吸着量 v は以下で求められる．

$$(Eq. 2-26) \quad v = \frac{s_0 cx}{(1-x)^2}$$

続いて，単分子層吸着量 v_m を求める． v_m は全サイト数合計であるから，

$$(Eq. 2-27) \quad v_m = \sum_{i=0}^{\infty} s_i = s_0 + s_1 + s_2 + \cdots + s_i + \cdots$$

で与えられ，右辺の 2 項目以降は無限等比級数であるので， v_m は以下で求められる．

$$(Eq. 2-28) \quad v_m = s_0 (1 + \frac{cx}{1-x})$$

これらより， $\theta = \frac{v}{v_m}$ とおくと，(Eq. 2-26) と (Eq. 2-28) を代入して，下記が得られる．

$$(Eq. 2-29) \quad \theta = \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

吸着総数が無限大になるまで吸着できる表面では、吸着質の飽和蒸気圧 P_0 において、吸着量が無限大になる。(Eq. 2-29) で $v \rightarrow \infty$ となるためには $x = 1$ となる必要がある。したがって、 $x = \frac{P}{P_0} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$ に $x = 1$ と $P = P_0$ を代入して、

$$(Eq. 2-30) \quad \frac{1}{P_0} = \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

が得られる。これより、 $x = \frac{P}{P_0}$ が得られ、 x は相対圧となる。これを (Eq. 2-29) に代入し、変形すると、下記の BET 吸着等温式が得られる。

$$(Eq. 2-31) \quad v = \frac{v_m c x}{(1-x)(1-x+cx)} = \frac{v_m c \frac{P}{P_0}}{\left(1-\frac{P}{P_0}\right)\left(1-\frac{P}{P_0}+c\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{v_m c P}{(P_0-P)[1+(c-1)\frac{P}{P_0}]}$$

なお、(Eq. 2-31) を変形すると、(Eq. 2-32) が得られる。

$$(Eq. 2-32) \quad \frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x$$

したがって相対圧 x を用いて、 $\frac{x}{v(1-x)}$ を縦軸に、 x を横軸にプロットして直線関係が得られるならば、傾きと切片から $\frac{1}{v_m c}$ と $\frac{c-1}{v_m c}$ がそれぞれ算出されるので、 V_m と c を求められる。平坦表面の場合には、 $x = \frac{P}{P_0} = 0.05 \sim 0.35$ の範囲内で単分子層吸着が完了するので、この範囲で BET プロットをとる。しかし、ミクロ細孔では分子と細孔間ポテンシャルが大きいために、細孔へ機への単分子層が低圧で完了するため、 $\frac{P}{P_0} = 0.1 \sim 0.3$ でプロットすると過大評価を生ずる。そのために $x = \frac{P}{P_0} = 0.01 \sim 0.05$ の範囲内で BET プロットをとると過大評価せずにすむことが報告されている [104,107]。これによって算出した V_m とアボガドロ数 N_A 、及び分子占有断面積 σ を用いて、比表面積 S_{BET} が算出できる。

$$(Eq. 2-33) \quad S_{BET} = V_m N_A \sigma$$

Emmett と Brunauer は、球形の吸着分子がバルク液体と同じ構造をとると仮定し、吸着温度の液体状態で分子が六方細密充填しているとして、下記式から σ を求めた。

$$(Eq. 2-34) \quad \sigma = 4 \cdot 0.866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} d N_A} \right)^{\frac{2}{3}}$$

ここで、 M は吸着質の分子量、 N_A はアボガドロ定数で、 d は吸着質の吸着温度の液体状態での密度である。液体窒素温度 77 K での窒素分子の場合、 $d = 0.808$ から、 $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ の値をとる。

2.2.5.3. α_S プロットを用いた Subtracting Pore Effect 法

吸着の相互作用は気体と固体の構造と性質の組み合わせに依存し、吸着等温線の形が決まる。平坦表面への吸着に対応する II 型の吸着等温線を基準にして、未知試料の直線性からのずれを解析する比較プロットを用いる方法が α_S プロットである [104,105]。代表的な比較プロットとして、Lippens と de Boer による t プロット [108] や Sing らによる α_S プロット [109] が挙げられる。 t プロットでは、標準試料の単分子層吸着量 v_m から吸着膜の平均的な厚み t を求め、この t を基準に、測定試料の吸着量 v を t に対して比較している。しかし、単分子層吸着量 v_m は BET 式が成立しない場合、求めることが出来ない。ただ単に標準等温線からのずれを調べる目的を達成するためには、一定の相対圧での吸着量に置き換えればよい。窒素吸着等温線のカーブは、 $P/P_0=0.4$ 以下で各タイプの等温線の特徴が現れる。吸着ヒステリシスがあるとき、脱着枝が閉じるのは、試料の種類に関わらず $P/P_0=0.42$ となる。したがって、 $P/P_0=0.4$ における吸着量 $n_{a,0.4}$ を基準として吸着量 n_a の比を α_S と呼ぶ。

$$(Eq. 2-35) \quad \alpha_S = \frac{n_a}{n_{a,0.4}}$$

標準 α_S 曲線を用いて、測定試料の吸着量を α_S に対してプロットすることによって α_S プロットが得られる。この α_S プロットの傾きから、測定試料の比表面積 S_α を算出できる。

$$(Eq. 2-36) \quad S_\alpha = \frac{slope_{sample}}{slope_{standard}} S_{standard}$$

ここで、 $S_{standard}$ は、BET 法など他の手法によって算出した標準物質の比表面積であり、 $slope_{sample}$, $slope_{standard}$ は α_S プロットにおいて、原点と $\alpha_S = 0.5$ を結んだ直線の傾きである。Fig. 2-7 に 代表的な α_S プロットを示す。一般にマクロ細孔、メソ細孔、ミクロ細孔を持つ試料の順に吸着量が増大する。マクロ細孔では、 α_S プロットが直線状になるのに対して、メソ細孔では毛管凝縮による上方へのシフトが観測される。ミクロ細孔では、F スイングと C スイングと呼ばれる 2 種類の上方へのシフトが観測される。F スイングは $\alpha_S < 0.5$ の範囲で起こり、これはミクロ細孔内部の強力な吸着ポテンシャルにより分子が多量に吸着することに由来する。この吸着力の向上は micropore filling と呼び、分子 2~3 層分の大きさの小さなミクロ細孔特有の現

象である．この micropore filling の F をとり，F スイングと呼ばれる．C スイングは $0.5 < \alpha_s < 1.0$ の範囲で起こり，これは Sing らによって提唱された cooperative filling に由来する [109]．Cooperative filling は，既に固体表面に吸着している分子層から相互作用を受けることで吸着力が増大する効果で [110]，細孔壁との強い相互作用を受ける micropore filling に比べ，吸着力は弱い．したがって，F スイングよりも高压領域，つまり高 α_s 領域で C スイングは現れる．これらミクロ細孔の影響を取り除くため，Subtracting pore effect (SPE) 法と呼ばれ，より正確な比表面積が得られる．本研究では，標準物質として結晶性が良いアセチレンブラックを用いた．

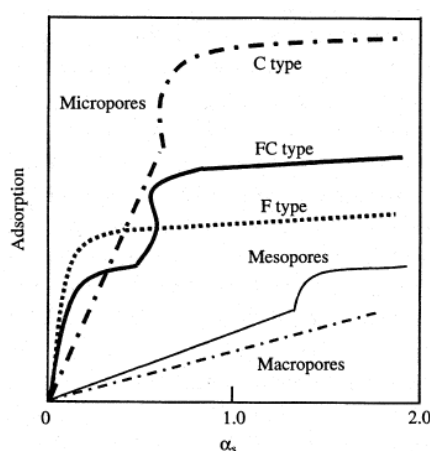


Fig. 2-7 代表的な α_s プロット [111].

第2.3節 結果と考察

第2.3.1項 TGA

Fig. 2-8 に SWCNH の TG カーブを示す．540 K 以下で 0.6 % 以下の重量減少があり，これはナノウィンドウの形成に関連している可能性が考えられる．また，1273 K の重量減少から，SWCNH の純度は 97.8 % と得られた．

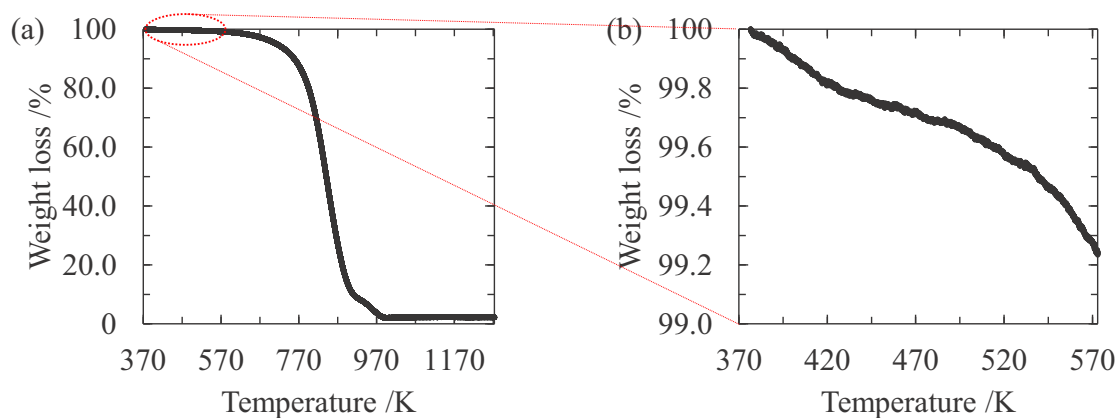


Fig. 2-8 SWCNH の TG カーブ. (a) 373-1273 K, (b) 373-573 K.

第2.3.2項 比表面積と細孔容積

Table 2-3 に、窒素吸着等温線から解析した比表面積と細孔容積を示す. S_{α} は α_S プロットを用いた SPE 法により求めた比表面積, S_{BET} は BET 法により求めた比表面積であり, $V_{\text{micro-DFT}}$ 及び $V_{\text{meso-DFT}}$ は QS-DFT 法によって得られた細孔径分布から求めたミクロ孔容積とメソ孔容積である. QS-DFT 法では, シリンダー型細孔モデルを仮定した. 全ての加熱条件で, 比表面積の増加が確認された. 加熱時間の依存性, 加熱温度の依存性について, 第 2.3.3 項及び第 2.3.4 項にて考察する.

Table 2-3 様々な加熱条件での酸化 SWCNH の比表面積と細孔容積.

sample	$S_{\alpha} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro-DFT}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso-DFT}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
NH	440	410	0.09	0.57
NH-473-20	500	480	0.12	0.60
NH-473-70	650	660	0.13	0.80
NH-503-20	600	600	0.14	0.63
NH-503-70	670	730	0.12	0.77
NH-523-20	830	830	0.19	0.79
NH-523-70	930	940	0.21	0.78

第2.3.3項 窒素吸着等温線の加熱時間依存性

加熱温度 473, 503, 523 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線の加熱時間依存性を Fig. 2-9～Fig. 2-11 にそれぞれ示す。酸化処理は相対圧 0.8 以下の範囲内で窒素吸着量が増加している。これは、ミクロ孔とメソ孔が増加したことを示す。SWCNH の構造は熱処理によって変化しないことを Murata らが報告しているので [79,92], 細孔の増加は SWCNH 表面のナノウィンドウを透過して窒素分子が SWCNH 粒子の内部表面に吸着したことに由来すると考えられる。熱処理を施していない SWCNH は、吸着ヒステリシスがないのに対して、加熱した SWCNH は相対圧が 0.4 以下にまで延びる吸着ヒステリシスを持つ。この低圧域での吸着ヒステリシスは、分子サイズほどに小さな細孔の入口を吸着質が閉塞するとき起こる [112]。したがって、SWCNH に形成したナノウィンドウの大きさは窒素分子サイズの 0.36 nm [113]に近いことが示唆される。次に、Fig. 2-12～Fig. 2-14 に、Fig. 2-9～Fig. 2-11 の相対圧を対数表示したものを示す。いずれの熱処理した SWCNH においても、未加熱の SWCNH に比べて低圧域で初期の吸着が始まっている。これは非常に小さなミクロ孔が形成されたことを意味し、SWCNH のグラフェン壁にナノウィンドウが形成されたことを裏付ける。

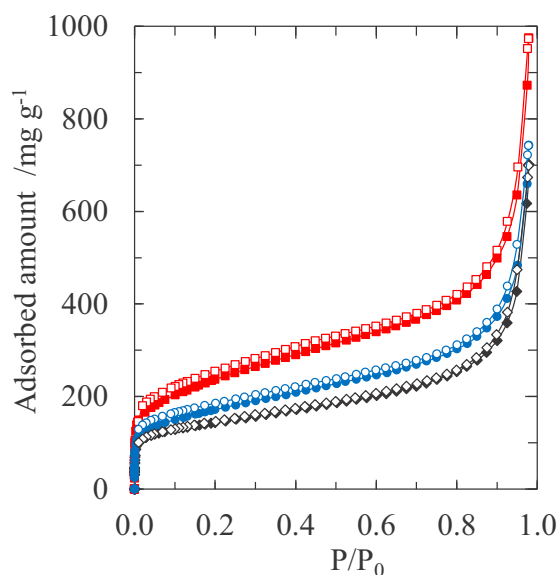


Fig. 2-9 加熱温度 473 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線。

NH (◆, ◇), NH-473-20 (●, ○), and NH-473-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着。

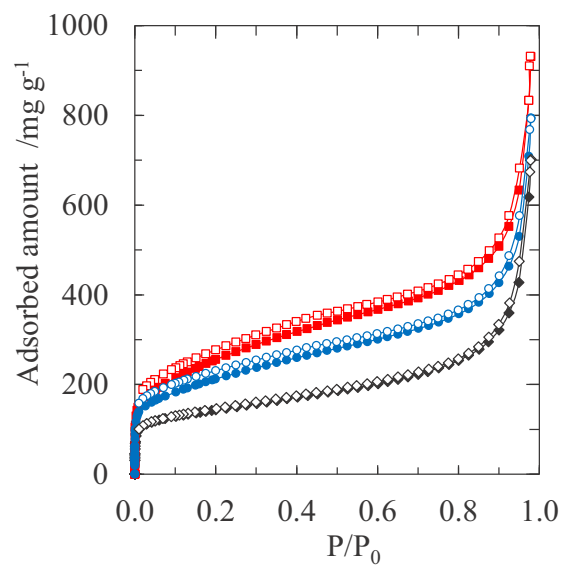


Fig. 2-10 加熱温度 503 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線.
NH (◆, ◇), NH-503-20 (●, ○), and NH-503-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

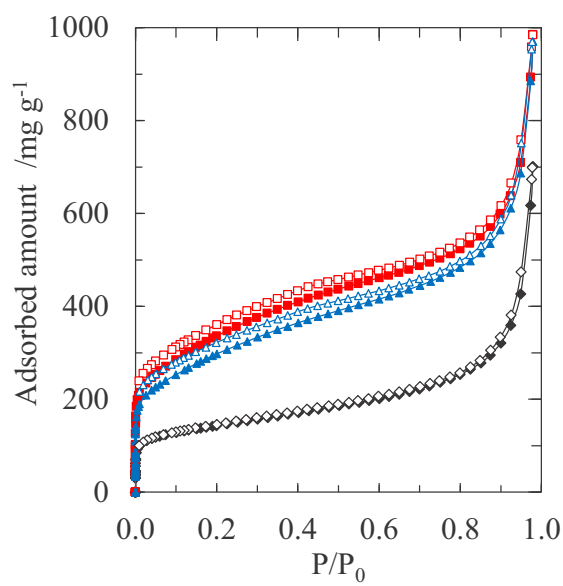


Fig. 2-11 加熱温度 523 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線.
NH (◆, ◇), NH-523-20 (▲, △), NH-523-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

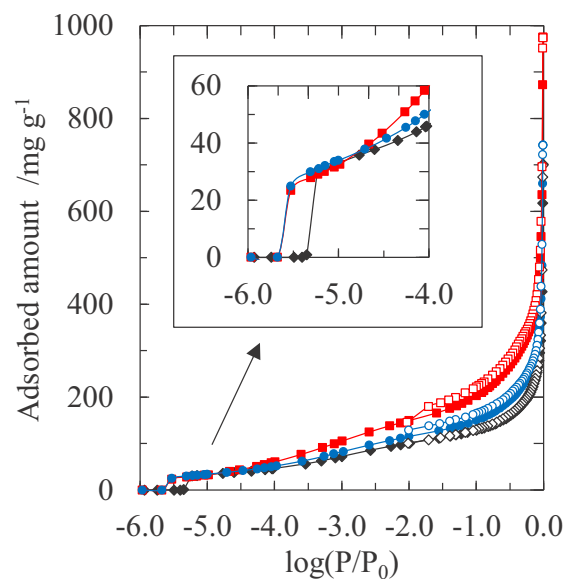


Fig. 2-12 加熱温度 473 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線（相対圧対数表示）．
NH (◆, ◇), NH-473-20 (●, ○), and NH-473-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

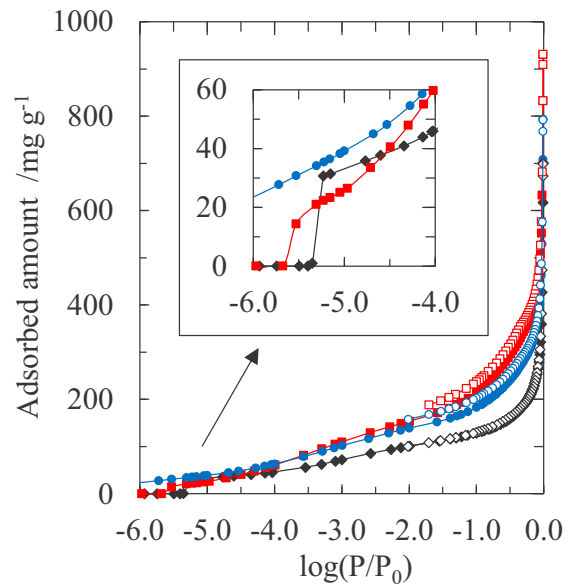


Fig. 2-13 加熱温度 503 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線（相対圧対数表示）．
NH (◆, ◇), NH-503-20 (●, ○), and NH-503-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

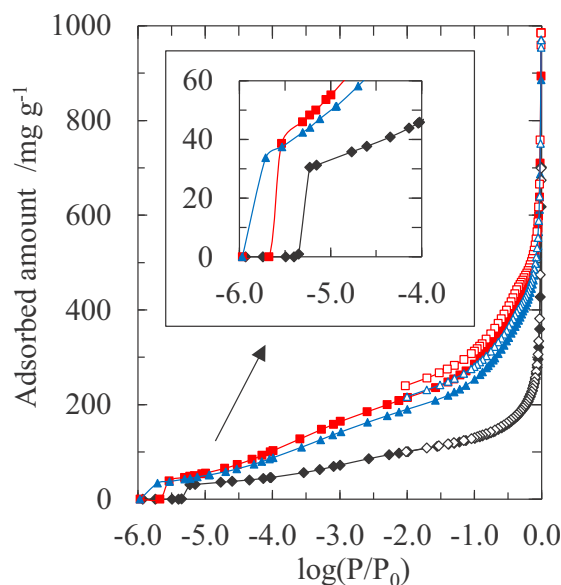


Fig. 2-14 加熱温度 523 K で酸化処理した SWCNH の窒素吸着等温線（相対圧対数表示）。

NH (◆, ◇), NH-523-20 (▲, △), NH-523-70 (■, □). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

第2.3.4項 窒素吸着等温線の加熱温度依存性

加熱時間 20, 70 h で酸化した SWCNH の窒素吸着等温線の加熱温度依存性を Fig. 2-15 及び Fig. 2-16 に示す。加熱温度の増加によって、窒素吸着量も増加している。Fig. 2-15 で示した等温線から QS-DFT 法を適用して求めた細孔径分布を Fig. 2-17 に示す。加熱温度の増加に従って、ミクロ孔とメソ孔いずれの容量も増加している。NH-473-20 では、ミクロ孔、メソ孔の増加割合はそれぞれ 33 %, 5 %であり、主としてミクロ孔が発達しているのに対して、NH-503-20 では、ミクロ孔、メソ孔がそれぞれ 56 %, 11 %増加しており、NH-523-20 では、それぞれ 110 %, 39 %増加していることから、503 K, 523 K での酸化処理はミクロ孔だけでなく、メソ孔も発達させる。窒素吸着等温線より算出した加熱時間 20 h の SWCNH の α_S プロットを Fig. 2-18 に示す。図中の点線は原点と破線で示した $\alpha_S = 0.5$ における吸着量とを結んだ線であり、 $\alpha_S < 0.5$ の範囲で点線より上方にずれているため、2.2.5.3 で説明した F スイングが起きている。これは多くのミクロ孔が存在することを示す。また、NH-503-20 及び NH-523-20 では $\alpha_S > 0.5$ の範囲でもわずかに上方へのずれがあり、これは小さなメソ孔の存在を示す。 α_S プロットによる解析は、QS-DFT 法による細孔径分布の結果と合致する。

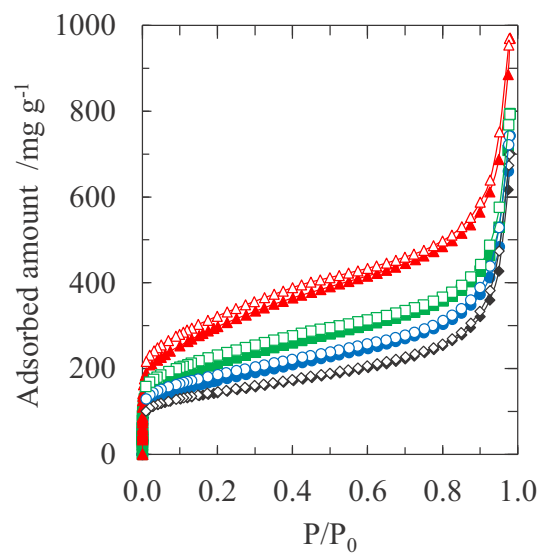


Fig. 2-15 加熱時間 20 h の SWCNH の窒素吸着等温線の加熱温度依存性. NH (◆, ◇), NH-473-20 (●, ○), NH-503-20 (■, □), NH-523-20 (▲, △). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

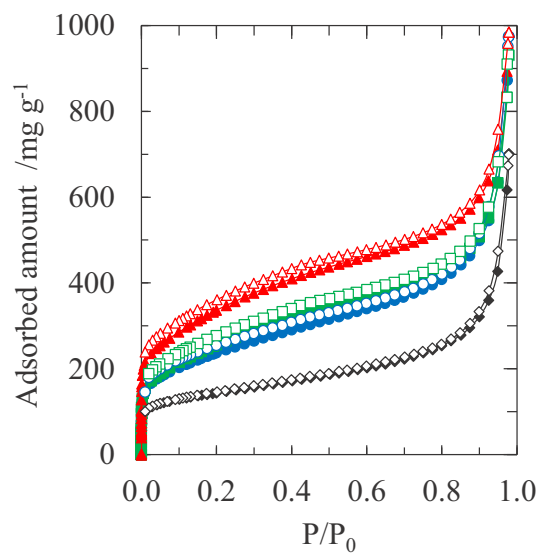


Fig. 2-16 加熱時間 70 h の SWCNH の窒素吸着等温線の加熱温度依存性. NH (◆, ◇), NH-473-70 (●, ○), NH-503-70 (■, □), NH-523-70 (▲, △). Solid symbol: 吸着, open symbol: 脱着.

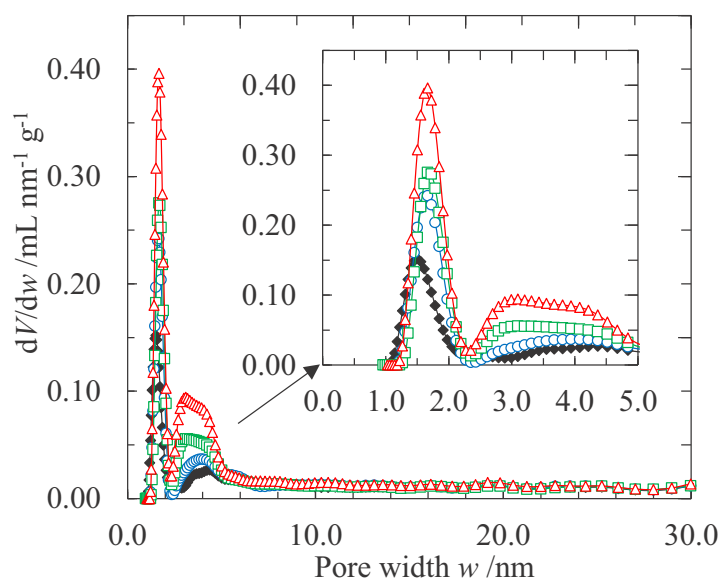


Fig. 2-17 加熱時間 20 h の SWCNH の細孔径分布の加熱温度依存性.

NH (◆), NH-473-20 (○), NH-503-20 (□), NH-523-20 (△).

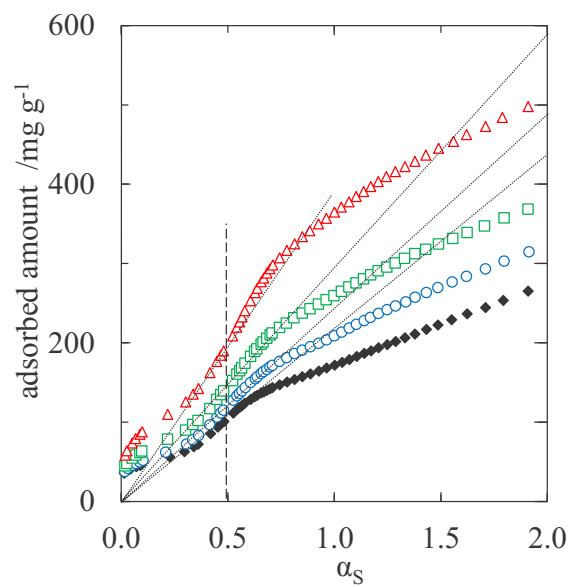


Fig. 2-18 窒素吸着等温線より算出した加熱時間 20 h の SWCNH の α_s プロット.

NH (◆), NH-473-20 (○), NH-503-20 (□), NH-523-20 (△).

第2.4節 結言

本章では、ナノカーボンに N_2 分子サイズに近いナノウィンドウを創製することを目的とし、加熱温度 473-523 K で 20h または 70 h の条件で酸化処理を行った SWCNH の窒素吸着等温線を測定し、比表面積・細孔解析を行った。いずれの酸化条件でも、比表面積は増加し、ミクロ孔容積・メソ孔容積も加熱条件に応じて増加した。熱処理をした SWCNH の窒素吸着等温線では、相対圧 0.4 以下の範囲で明確な吸着ヒステリシスを生じ、窒素分子サイズに近い 0.3-0.4 nm のナノウィンドウが SWCNH のグラフェン壁に形成されていることが示唆された。次章では、ナノウィンドウが形成された SWCNH のイオン透過特性を評価する。

第3章 ナノウィンドウを有する単層カーボンナノホーンのイオン吸着特性評価

第3.1節 緒言

前章では、473-523 K で熱処理を施した SWCNH にナノウィンドウが賦与されていることが窒素吸着等温線より示された。本章では、ナノウィンドウを有する SWCNH を用いてグラフェンのイオン透過選択性を液相のイオン吸着測定から検討した結果を述べる。

第3.2節 実験方法

第3.2.1項 液相イオン吸着測定

3.2.1.1. イオン溶液

熱処理を施しナノウィンドウが生成した SWCNH のイオン吸着特性を調べるため、イオン溶液として、5 種類のアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) を含む混合溶液（それぞれ濃度 20.0 $\mu\text{mol/L}$ ）を用いた。混合溶液は 1,000 ppm の標準イオン液（富士フイルム和光純薬）を超純水で希釈して調製した。

3.2.1.2. イオン透過選択性測定の概要

熱処理を施していない SWCNH (NH) では、イオンが吸着する際は外部表面にのみ吸着する。熱処理によって、SWCNH 集合体の構造には変化がないことを考慮すると [79,92]，熱処理を施したナノウィンドウを有する SWCNH は、イオンが外部表面へ吸着するのに加え、ナノウィンドウを透過して内部表面にもイオンが吸着する可能性がある。したがって、NH とナノウィンドウを有する SWCNH の吸着量の差は、ナノウィンドウを透過して内部表面に吸着したイオンの総量を表す。大きさの異なるプローブイオンを用いることで、ナノウィンドウを透過したイオンの透過選択性が得られる。

第3.2.2項 イオン吸着の時間依存性

イオン吸着量の時間経過を調べるために、523 K で 20 h 熱処理を施した SWCNH (NH-523-20) を、上記アルカリ金属イオン混合溶液に含浸した。303 K に保たれた雰囲気中で、吸着時間

は 1, 2, 4, 6, 12, 24 h とし, 1 つの試料につきそれぞれ 12 mg の NH-523-20 を用いた. 混合溶液は 3 mL をマイクロピペットで測り取った. それぞれの吸着時間後に, PTFE フィルターを用いて, 混合溶液を濾過し, SWCNH を取り除いた. 濾液をイオンクロマトグラフィー (881 compact IC pro, Metrohm) を用いて, イオン濃度を測定した. 陽イオン分離カラムは Metrohm 社の Metrosep C 4-250/4.0 を用いた. イオンクロマトグラフィー法については, 第 3.2.4 項にて説明する. SWCNH への吸着量 n_{ad} は次式を用いて計算した.

$$(Eq. 3-1) \quad n_{ad} = \frac{(C_0 - C_f)V_f M}{m}$$

なお, C_0 , C_f はそれぞれ初期イオン濃度 (20.0 $\mu\text{mol/L}$), 濾液のイオン濃度であり, V_f は濾液の体積 (6 mL), m は SWCNH の質量 (mg), M はナノカーボン材料の分子量 (12) である.

第3.2.3項 イオン吸着の細孔依存性

熱処理条件の異なる SWCNH は, 第 2 章で作製した NH, NH-473-20, NH-473-70, NH-523-20, NH-523-70 の 5 種類の試料を用い, イオン吸着試験を行った. それぞれの SWCNH 試料を 24 mg 用いて, 混合溶液 6 mL をマイクロピペットで測り取り, イオン吸着時間を 24 h とした. 第 3.2.2 項と同様, イオンクロマトグラフィー法により, イオン濃度を測定し, イオン吸着量を算出した. アルカリ金属イオンの結晶半径, Stokes 半径, 水和半径と SWCNH へのイオン吸着量の関係をそれぞれ考察し, ナノウィンドウの透過選択性について評価する. 以下に Stokes 半径について説明する.

3.2.3.1. Stokes 半径

Stokes 半径は, 溶液中においては溶媒和した実効的なイオン半径を表し, Stokes の法則より導出される. Stokes の法則では, 流体中を速度 v で移動する球体に働く抵抗力 f_d は, (Eq. 3-2) で表される. これを Stokes の式と呼ぶ.

$$(Eq. 3-2) \quad f_d = 6\pi\eta r_s v$$

ここで, η は流体の粘性率, r_s は球体の半径 (これが Stokes 半径となる) である. 一方, 電場 E のもとで, 価数の絶対値が z のイオンは, 電気素量を e として, 電気量 ze を持つので, (Eq. 3-3) で表される泳動力 f_e を受ける.

$$(Eq. 3-3) \quad f_e = zeE$$

ここで，無限希釈でのイオンの移動度を u_∞ とすると，イオンの移動度は，（Eq. 3-4）で表される．

$$(Eq. 3-4) \quad u_\infty = \frac{v}{E}$$

ここで，無限希釈時としたのは，イオンの相互作用を無視し，イオンの速度が固有の速度であると仮定するためである．イオン濃度が上がると，イオン間に相互作用が働き，移動度も変化する．イオンは $f_d = f_e$ となる速度 v で移動するため，それぞれ代入すると，

$$(Eq. 3-5) \quad r_s = \frac{ze}{6\pi\eta u_\infty}$$

が得られる．また，無限希釈時のイオンの移動度 u_∞ とモル導電率（極限モル伝導率） λ_∞ は，（Eq. 3-6）の関係がある．さらに，電気素量 e は，アボガドロ数 N_A とファラデー定数 F によって，（Eq. 3-7）で示される．

$$(Eq. 3-6) \quad \lambda_\infty = zFu_\infty$$

$$(Eq. 3-7) \quad e = \frac{F}{N_A}$$

これらを（Eq. 3-5）に代入すると，Stokes 半径 r_s が得られる．

$$(Eq. 3-8) \quad r_s = \frac{z^2 F^2}{6\pi N_A \eta \lambda_\infty}$$

Stokes 半径 r_s は，実験的に電解質溶液の電気伝導性を測定し，溶質の無限希釈モル導電率 λ_∞ を求めることによって，得られる．

第3.2.4項 イオンクロマトグラフィー分析

イオンクロマトグラフィー法は Small らにより 1975 年に開発された[114]．イオン濃度が大きい溶液では，電気伝導度が高くなるため，イオンクロマトグラフィーでは，イオンを分離した後には電気伝導度を測るというシンプルな原理でイオンの定量化が可能である．イオンクロマトグラフ装置の構成の一例を Fig. 3-1 に示す．イオンクロマトグラフ装置は一般的に，移動相，送液ポンプ，試料導入部，カラム，サプレッサ，電気伝導度検出部，データ処理部から構成さ

れる．試料の搬送や溶離を行う溶離液を移動相として，移動相はポンプによって送液される．一定量の試料溶液がインジェクタから導入されて，カラムに送られる，カラムにはイオン交換樹脂が充填されており，イオン種によって異なる時間で分離される．次にサブレッサで移動相中の対イオンが取り除かれ，電気伝導度が低くなり，同時に試料の対イオンもイオン交換されて，電気伝導度が高くなる．したがってサブレッサによって高感度な測定が可能になる．電気伝導度検出器の信号はデータ処理装置に送られ，イオン濃度に応じた波形（クロマトグラム）が描かれる（Fig. 3-2）．試料注入からピークが出るまでの経過時間からイオン種を特定でき，ピークの面積（またはピーク高さ）から濃度を定量化することができる．

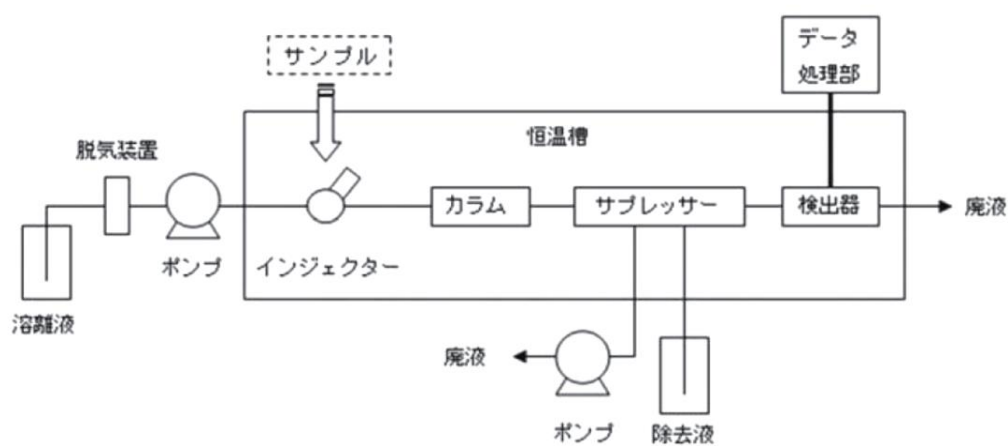


Fig. 3-1 イオンクロマトグラフ装置の構成例 [115].

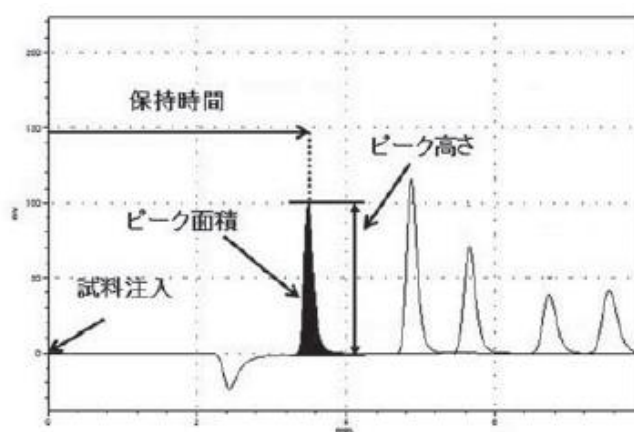


Fig. 3-2 クロマトグラムの一例 [115].

第3.3節 結果と考察

第3.3.1項 イオン吸着量の吸着時間依存性

NH-523-20 へのイオン吸着量の時間変化を Fig. 3-3 に示す。吸着試験に用いた全てのアルカリ金属イオンは、約 6 時間で平衡に達した。第 3.2.3 項において、イオン吸着時間は 24 h としているが、十分に平衡に達していると考えられる。イオンの原子番号が大きくなるほど、吸着量 n_{ad} が大きくなっており、Cs⁺吸着量は Li⁺吸着量の約 3 倍となった。吸着量の差については次項で考察する。

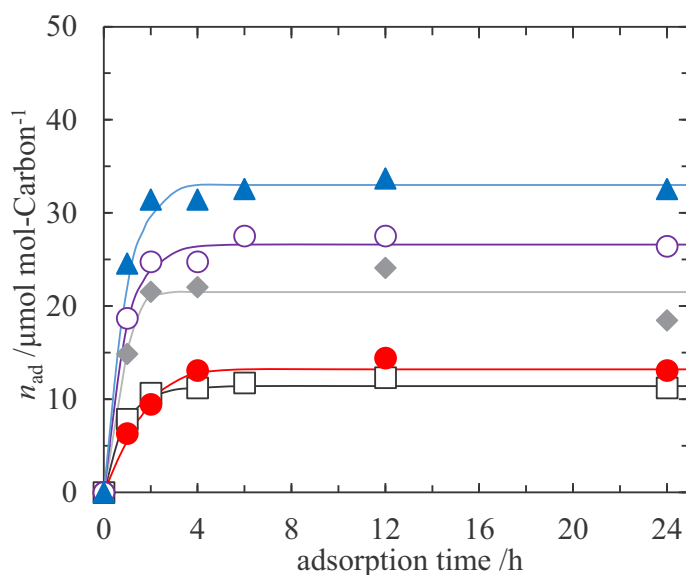


Fig. 3-3 イオン吸着量の吸着時間依存性.

Li⁺ (□), Na⁺ (●), K⁺ (◆), Rb⁺ (○), Cs⁺ (▲).

第3.3.2項 イオン吸着量の加熱条件依存性

3.3.2.1. 結晶半径との相関性

アルカリ金属イオンの結晶半径 [116] と SWCNH サンプルへのイオン吸着量の関係を Fig. 3-4 に示す。熱処理を施していない SWCNH (NH) はアルカリ金属イオンを全く吸着しなかった。つまり、SWCNH の外部表面がアルカリ金属イオンを全く吸着しないということを意味する。

SWCNH を構成するグラフェン壁は疎水性であり，イオンは水溶液中では水和しているので，水和イオンが SWCNH の疎水的な外部表面上では安定化出来ないことを示している．対して，熱処理を施した SWCNH サンプルは熱処理条件に依存してアルカリ金属イオンを吸着した．これは，SWCNH を構成するグラフェン壁上のナノウィンドウをイオンが透過して，SWCNH のチューブまたはコーンの内側に吸着したことを表す．もちろん，SWCNH のチューブ（コーン）の内側表面においても，構成するグラフェン壁は疎水性であるため，水和イオンは十分には安定化できないものの，イオンは Fick の拡散の法則 [117] に従って，濃度勾配に応じて透過したと考えられる．イオン吸着量 n_{ad} は吸着イオン種及び SWCNH の熱処理条件に依存しているので，ナノウィンドウのイオンの透過選択性が観測されたと言える．NH-473-20 で Na^+ を除き，アルカリ金属イオンの結晶半径が大きくなると，熱処理を施した SWCNH はより多くのイオンを吸着している．本試験で用いられたアルカリ金属イオンの結晶半径は最大の Cs^+ でも 0.17 nm で，このとき直径は 0.34 nm 程度になる．第 2.3.3 項で説明した通り，窒素吸着等温線の相対圧が低い領域での吸着ヒステリシスから，ナノウィンドウの大きさは窒素分子サイズに近い約 0.36 nm であることが示唆されているため，0.34 nm 以下のイオンサイズでは透過選択性は現れるはずがない．したがって結晶半径による考察は適切ではない．

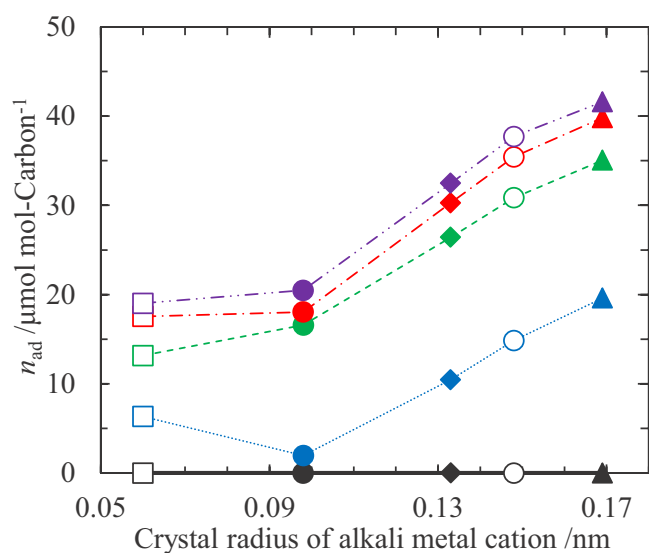


Fig. 3-4 結晶半径とアルカリ金属イオン吸着量の関係.

NH (—) , NH-473-20 (.....) , NH-473-70 (---) , NH-523-20 (-.-.-)
 NH-523-70 (- - - -) , Li^+ (\square) , Na^+ (\bullet) , K^+ (\blacklozenge) , Rb^+ (\circ) , Cs^+ (\blacktriangle).

3.3.2.2. Stokes 半径との相関性

液相での、実効的なイオンの大きさは Stokes 半径または水和イオン半径によって表現されることが多い。アルカリ金属イオンの Stokes 半径 [116] と SWCNH サンプルへのイオン吸着量の関係を Fig. 3-5 に示す。Rb⁺ と Cs⁺ を除き、Stokes 半径の増加に伴って、SWCNH への吸着量は明確に下がっている。特に、全ての熱処理をした SWCNH サンプルへの Na⁺ と Li⁺ の吸着量は、K⁺ の吸着量に比べて、際立って下がっている。したがって、Na⁺ の Stokes 半径が 0.184 nm であることから、ナノウィンドウの平均サイズは 0.37 nm 以下であると推定され、これは窒素吸着等温線での解析したナノウィンドウサイズとほぼ一致する。最も穏やかな熱処理条件である NH-473-20 は、他の酸化 SWCNH サンプルへのイオン吸着量の半分以下しかイオンを吸着しなかった。これは 473 K で 20 h 加熱する処理では SWCNH 粒子を完全に穿孔出来ず、一部の SWCNH のグラフェン壁のみナノウィンドウを有しているためであると考えられる。しかし、ナノウィンドウサイズは他の酸化 SWCNH と同じ程度であると考えられる。したがって、熱処理温度が高くなると、ナノウィンドウの数は増加しているが、サイズ分布は大きく変化しないということを示す。また、厳密には、NH-473-20 への Na⁺ と Li⁺ の吸着量は独特であり、Stokes 半径の大きい Li⁺ が Na⁺ よりも多く吸着している。ナノウィンドウのリム（縁）を用いた分子シミュレーションの研究では、GV m⁻¹ オーダーでの局所的な電場の影響が大きいことが示されている [91]。Li⁺ の吸着量から考えると、実効的なイオンサイズはナノウィンドウ周辺においては Stokes 半径よりも小さくなっているため、Na⁺ と比較して結晶学的に小さな Li⁺ がナノウィンドウの局所電場の影響によって、よりナノウィンドウへと引き付けられ、SWCNH のチューブの内部空間へと吸着したと考えられる。

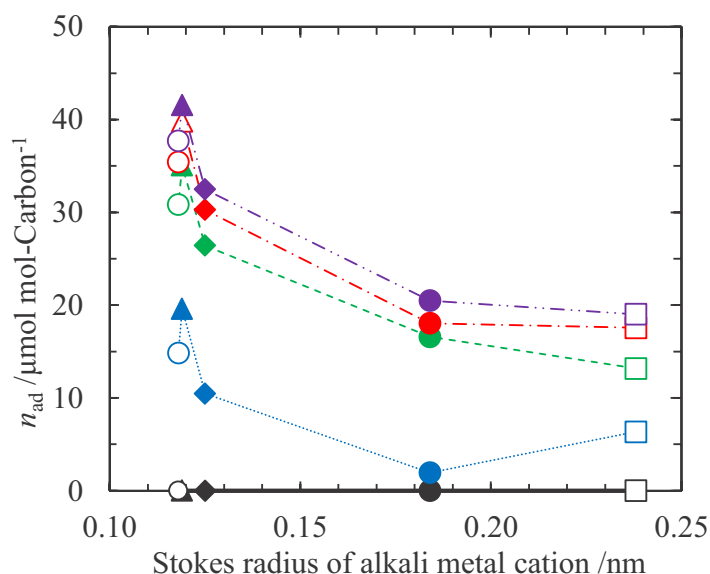


Fig. 3-5 Stokes 半径とアルカリ金属イオン吸着量の関係.

NH (—) , NH-473-20 (.....) , NH-473-70 (---) , NH-523-20 (-.-.-) ,
NH-523-70 (- - - -) , Li⁺ (□) , Na⁺ (●) , K⁺ (◆) , Rb⁺ (○) , Cs⁺ (▲).

3.3.2.3. 水和イオン半径との相関性

アルカリ金属イオンの水和半径 [116] と SWCNH サンプルへのイオン吸着量の関係を図 3-6 に示す。傾向としてはほとんど Fig. 3-5 と同じであるものの、Na⁺の水和半径が 0.358 nm であるから、Na⁺の水和サイズである 0.71 nm 程度のナノウィンドウが形成していることになるが、これは窒素吸着等温線の結果とは合わない。Kaneko らは広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) 解析を用いて、0.7-1.1 nm の小さなカーボン細孔内では、イオンが一部脱水和していることを報告している [118,119]。これより、水和イオンが SWCNH のグラフェン壁に形成したナノウィンドウを透過して、一部脱水和していると考えられる。したがって、バルクの溶液におけるイオンの水和半径を用いた考察は、ナノウィンドウを透過したイオンの考察には適さない。

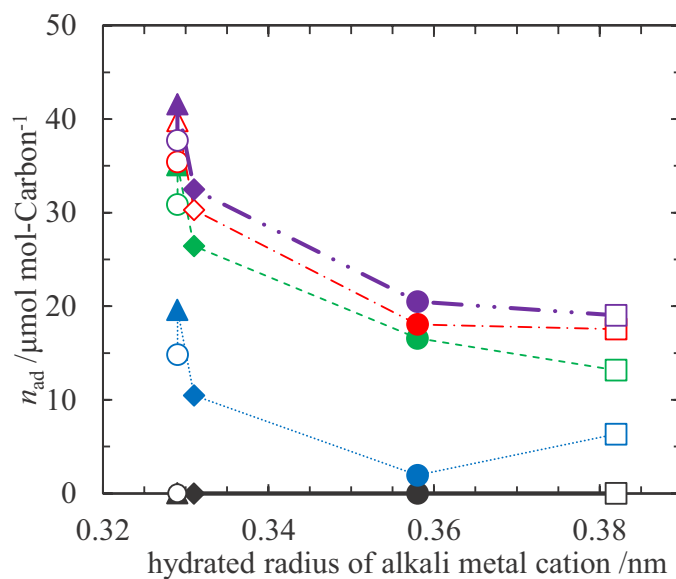


Fig. 3-6 水和イオン半径とアルカリ金属イオン吸着量の関係.

NH (—) , NH-473-20 (.....) , NH-473-70 (— — —) , NH-523-20 (-.-.-) ,
 NH-523-70 (-.-.-.-) , Li⁺ (□) , Na⁺ (●) , K⁺ (◆) , Rb⁺ (○) , Cs⁺ (▲).

第3.4節 結言

本章では、ナノウィンドウを有する SWCNH の液相イオン吸着測定を行うことによって、グラフェンのナノウィンドウのイオン透過選択性を評価した。473-523 K で 20-70 h 熱処理をした SWCNH は、Li⁺と Na⁺のイオン吸着量が、K⁺の吸着量に比べて明確に下がっていることから、0.4 nm 以下のナノウィンドウを形成していることが示された。また、熱処理温度の増加によって、ナノウィンドウの数が増加するが、ナノウィンドウのサイズ分布には大きく影響しないことが示された。473 K で 20 h 熱処理を施した SWCNH は一部の SWCNH 粒子のみ穿孔されており、0.4 nm 以下のナノウィンドウのサイズ分布は最も小さくなった。500 K 以下の比較的低温でのナノカーボンの熱処理は、グラフェン壁へのナノウィンドウの形成に関するサイズ制御に有効であることが示された。

第4章 単層カーボンナノチューブフィルム電極の作製と特性評価

第4.1節 緒言

人口爆発・産業発展によって、安全な飲料水への需要は年々増加しているが、10 億人以上の人々が安全な飲料水にアクセスできていない [120]. この問題の解決策の 1 つとして海水淡水化が挙げられる. 第 1.2 節で説明した通り、既存の脱イオン浄水技術として、蒸発法、膜分離法、電気透析法などが挙げられる [14,15,20,28,29,121,122]. しかし、これらの技術はエネルギーコストが高いため、より消費エネルギーの低い脱イオン浄水技術が求められる. 容量性脱イオン法 (Capacitive Deionization: CDI) はエネルギー効率の良い浄水技術として、魅力的である. 第 1.2.6 項で説明したように、CDI 関連技術に用いられる電極には、高比表面積と高い電気伝導性の 2 つの要件が求められる. これまで活性炭が電極材料として広く用いられてきたが、効率的なイオンの分離を達成するには電気伝導性が不十分である. 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は高比表面積、高電気伝導性に加え、化学的・物理的特性に優れるため、イオン透過性のある SWCNT フィルム電極は CDI 関連の電極として有望である. しかし、SWCNT はチューブ間に大きな分散力が作用してバンドル構造を形成しているため、SWCNT の優れた特性を応用するのに大きな障害となっている. また、バインダーや金属またはグラフェンと複合した SWCNT 電極はこれまでに報告されているが [52–54,123,124], 純粋な SWCNT フィルム電極のイオン吸着に関する基礎的な研究は少ない. Kukobat らはゾルゲル法によって Zn/Al 複合体をベースにした無機系分散剤を発明した [75–77]. この無機系分散剤は酸処理によってほぼ完全に除去することが出来、SWCNT の高い電気伝導性を損なうことがないため、SWCNT フィルム電極の作製に非常に有望である. 本章では、SWCNT フィルム電極を創製して、そのフィルム電極のキャラクタリゼーションについて述べる. 第 5 章では、SWCNT フィルム電極のイオン吸着分離機能への電圧印加の効果を述べる.

第4.2節 実験方法

第4.2.1項 SWCNT フィルム電極の作製

4.2.1.1. カーボンナノチューブ

ナノカーボン材料として、結晶性の良い単層カーボンナノチューブ (SWCNT) (EC2.0, 名城ナノカーボン) を用いた。本 SWCNT は改良直噴熱分解合成法 (enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method: eDIPS) によって製造されている。eDIPS 法は 1.3.1.2 で説明した CVD 法の一つである直噴熱分解合成 (Direct Injection Pyrolytic Synthesis method: DIPS) 法を改良したものであり、DIPS 法は触媒や反応促進剤を含む含炭素原料をスプレー等で霧状にして、高温の加熱炉に導入し、流動する気相中で SWCNT を合成する方法である。分解特性の異なる炭素源を 2 種類以上使用することで反応場を最適化していることが eDIPS 法の特徴である。eDIPS 法は従来の合成法と比較して SWCNT の直径制御が非常に向上しており [125–127]、また結晶性の高い良質な SWCNT が得られる。

4.2.1.2. 分散剤の作製

SWCNT を分散するために、Kukobat らが開発した Zn/Al 複合無機系分散剤を用いた [75–77]。以下に分散剤の作製手順を示す。80 °C の恒温槽内で、重量比 1:1:40 の酢酸亜鉛二水和物 (富士フイルム和光純薬)、硝酸アルミニウム九水和物 (富士フイルム和光純薬)、エタノール (富士フイルム和光純薬) をマイティ・スターラー (HE-16GB, 小池精密機器製作所) で 2 h 攪拌し、次に 75 °C の恒温槽内において、ロータリーエバポレーター (N-1110V-W, 東京理化器械) でエタノールを蒸発させる。エタノール蒸発後に、ゲル状の物質が得られ、これを真空検体乾燥機 (RA-155S, 東京硝子機械) で 90 °C、2 h 乾燥させることで分散剤が得られる。

4.2.1.3. SWCNT インクの作製

Zn/Al 複合分散剤、SWCNT の含有量をそれぞれ 1.00 wt.%, 0.05 wt.% とし、蒸留水とともに、5 °C の恒温槽内で、超音波ホモジナイザー (VS-505, Sonics & Materials Inc) を用いて 20 min 攪拌する。なお、周波数を 1 s 毎に 20 kHz と無印加状態を繰り返す。

4.2.1.4. SWCNT フィルムの作製

SWCNT フィルムの支持体として、0.1 μm の均一な細孔を有するポリカーボネート (Polycarbonate: PC) 膜 (Isopore, Merck) を使用した。PC 膜は 25 mm の直径を有する。120 °C

に加熱したホットプレート上で、4.2.1.3 で作製した SWCNT インクを 1.0 mL 滴下し、蒸発乾固した。乾燥後、1.0 mol/L の硝酸に 10 min 含浸し、Zn/Al 複合無機系分散剤を除去し、その後蒸留水で硝酸を洗浄した。室温（約 25 °C）で 12 h 以上乾燥させたのちに、パイスを用いて、1.8 MPa の圧力で圧縮し、SWCNT 間の接触性を向上させた。

第4.2.2項 SWCNT フィルム電極の表面構造

SWCNT フィルムの表面構造解析には電界放射型走査型電子顕微鏡（SU8000, 日立ハイテクノロジーズ）を用いた。以下に電界放射型走査型電子顕微鏡法について説明する。

4.2.2.1. 電界放射型走査型電子顕微鏡法（FE-SEM）

電界放射型走査型電子顕微鏡法（Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM）は、電子ビームで試料表面を二次元的に走査し、試料表面から放出される二次電子を検出することで、試料表面形状を得る方法である。走査電子プローブとして極めて細いビームを用いることによって、分解能が向上し、焦点深度が光学顕微鏡に比べて著しく大きい特徴を有する。凹凸の激しい試料表面であっても、ほぼ全面に焦点が合い、試料表面の細部にわたり観察することが出来る。

本研究で用いた FE-SEM では、放出される電子のエネルギー幅が狭いため、低加速電圧で高分解能を得ることが出来る。なお、本研究における観察条件は、加速電圧・エミッション電流はそれぞれ 10 ~ 15 kV, 80 μ A であり、FE-SEM によって得られる形状の分解能は 1 nm 程度である。

第4.2.3項 SWCNT フィルム電極の結晶性評価

4.2.3.1. Raman 分光法

SWCNT フィルム電極の結晶性を評価するため、レーザーラマン分光法（NRS-4100, 日本分光）を用いた。レーザー源の波長は 532 nm で、分散前の SWCNT と、次章で説明するイオン溶液を透過する前後の SWCNT フィルム電極の Raman スペクトルを測定した。

第4.2.4項 SWCNT フィルム電極の細孔構造及び表面解析

SWCNT フィルム電極の細孔構造を知るために，第 2.2.4 項と同様，容量法による比表面積・細孔分布測定装置（Autosorb IQ2, Quantachrome）を用いて，77 K における窒素吸着等温線を測定した．等温線測定前に，423 K，1 mPa において 2 h 前処理を行った．

第4.3節 結果と考察

第4.3.1項 SWCNT フィルム電極の表面構造

ポリカーボネート支持体上の SWCNT フィルム電極の外観を Fig. 4-1 に示す．SWCNT は PC 膜上に均一に分散している．Fig. 4-2 に分散前の SWCNT (a, b) と，SWCNT フィルム電極 (c, d) の走査型電子顕微鏡像を示す．分散前の SWCNT は明瞭にバンドル構造を有するのに対し，SWCNT フィルム電極では，SWCNT が均一によく分散している．

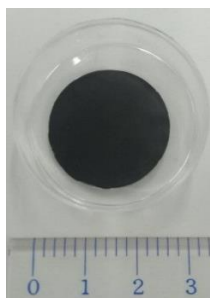


Fig. 4-1 ポリカーボネート支持体上の SWCNT フィルム電極の外観.

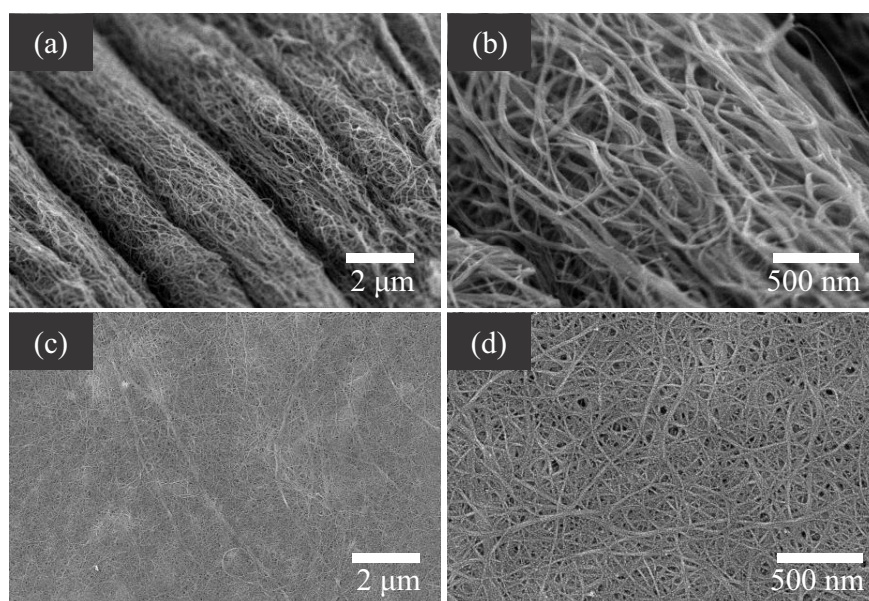


Fig. 4-2 分散前の SWCNT(a,b)と SWCNT フィルム電極(c,d)の走査型電子顕微鏡像.

第4.3.2項 SWCNT フィルム電極の結晶性評価

分散前の SWCNT と第 5.2.3 項で説明する電圧印加状態におけるイオン透過前後の SWCNT フィルム電極のラマンスペクトルを Fig. 4-3 に示す. また, Fig. 4-3 から得られた D バンドピーク位置, G バンドピーク位置, 及び D/G 強度比を Table 4-1 に示す. PC 膜上に分散させた後の SWCNT フィルム電極は, 分散前の SWCNT に比べて, D バンド・G バンドのピーク位置が高エネルギー側に変化している. これは, SWCNT が電荷移動相互作用によって, PC 膜上に安定化していることに由来すると考えられる. また SWCNT フィルム電極の D/G 強度比は, 分散前に比べて 10 倍以上に増加している. 超音波による SWCNT バンドルの分散処理によって, SWCNT に欠陥が生じているとみられる. しかし, D/G 強度比は PC 膜上に分散処理後の SWCNT フィルム電極でも 0.1 以下であるので, 大部分の SWCNT は結晶性の良い状態である. また, 電圧印加状態におけるイオン透過試験後でも, G バンドピーク位置や D/G 強度比が変化しないことから, SWCNT フィルム電極の物理・化学的な耐性が強いと言える.

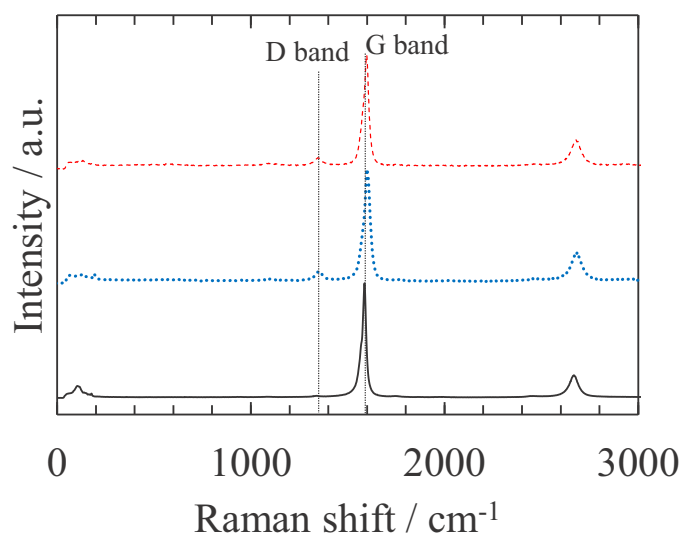


Fig. 4-3 分散前の SWCNT（黒色実線），イオン透過前の SWCNT フィルム電極（青色点線），イオン透過後の SWCNT フィルム電極（赤色破線）のラマンスペクトル.

Table 4-1 D バンド，G バンドのピーク位置と D/G 比.

	Peak position / cm^{-1}		I_D/I_G
	D band	G band	
Pristine SWCNT	1339	1586	0.005
SWCNT electrode before permeation	1350	1600	0.09
SWCNT electrode after permeation	1350	1599	0.08

第4.3.3項 SWCNT フィルム電極の表面積と細孔容積

分散前の SWCNT と分散後の SWCNT フィルム電極の窒素吸着等温線を Fig. 4-4 に示す. なお, SWCNT フィルム電極の吸着等温線は PC 膜支持体を含まない. また, 窒素吸着等温線を, α_S プロットを用いた SPE 法で解析した比表面積 S_α , 外部表面積 S_{ex} , 内部表面積 S_{in} , ミクロ孔

容積 V_{micro} 、及び BET 法により算出した比表面積 S_{BET} を Table 4-2 に示す。また、QS-DFT 法により算出した細孔径分布を Fig. 4-5 に、 α_S プロットを Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-6 中の点線は、 $\alpha_S = 0.5$ の点と原点を結んだ直線である。 α_S プロットの標準物質として、グラファイト構造を有する結晶性の良いカーボンブラックを採用した。窒素とカーボンブラックの相互作用は、窒素と SWCNT のグラフェン壁の相互作用よりも強いため、 $\alpha_S < 0.5$ において吸着量が下方へとシフトしている。Table 4-2 から SWCNT フィルム電極の外部表面積は、分散前の SWCNT に比べて 60 %増加している。また SWCNT の分散処理によって、マイクロ孔容積も増加している。これらの結果から、SWCNT のバンドルサイズは減少していることが示唆され、これは Raman スペクトルの結果とも一致する。また、Table 4-2 より、内部表面積が 60 %増加しているのも、SWCNT の端のキャップが分散処理中の超音波処理によって、一部除去されていることを示唆している。

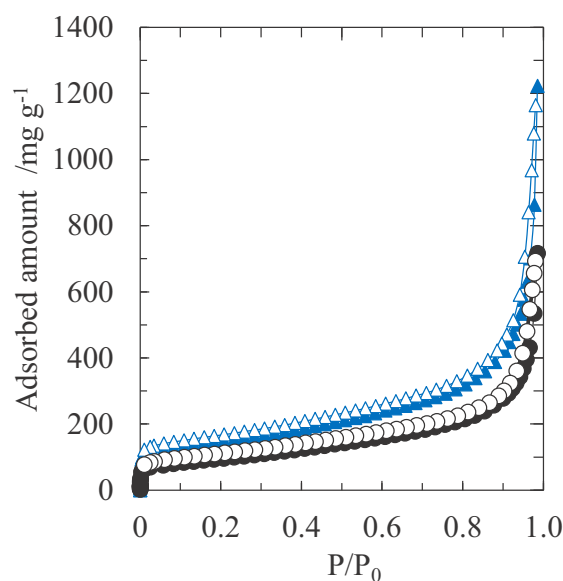


Fig. 4-4 分散前の SWCNT (●, ○) と SWCNT フィルム電極 (▲, △) の窒素吸着等温線.

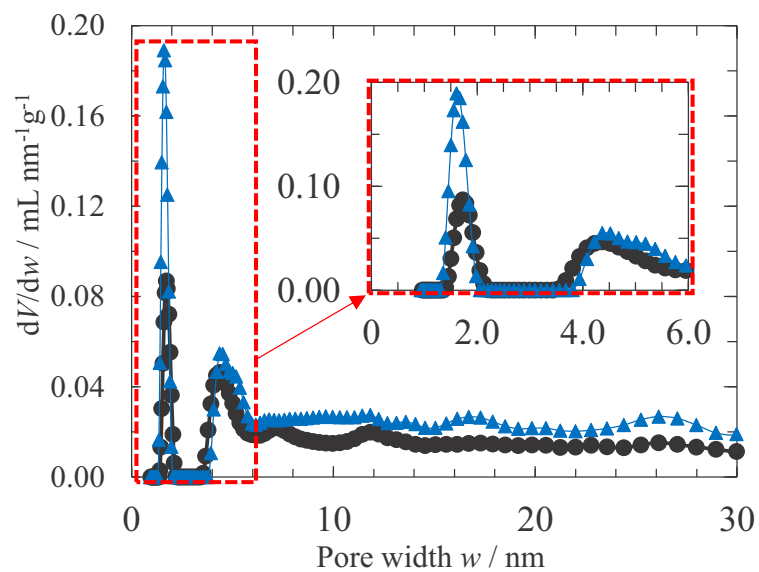


Fig. 4-5 分散前の SWCNT (●) と SWCNT フィルム電極 (▲) の細孔径分布.

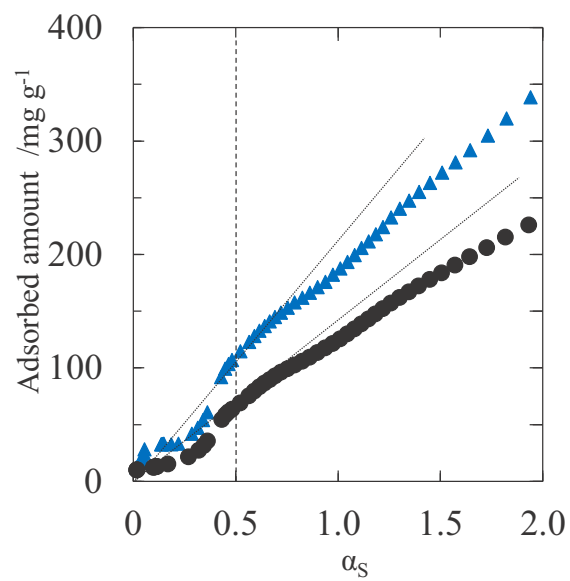


Fig. 4-6 分散前の SWCNT (●) と SWCNT フィルム電極 (▲) の α_s プロット.

Table 4-2 分散前の SWCNT と SWCNT フィルム電極の比表面積と細孔容積.

	$S_a / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ex}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{in}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
pristine SWCNT	275	255	125	150	0.15
SWCNT electrodes	465	410	200	265	0.21

第4.4節 結言

本章では，SWCNT フィルム電極の作製手順について述べ，特性について評価した．Zn/Al 複合無機系分散剤を用いることによって，SWCNT フィルム電極を作製した．バンドルサイズが減少し，比表面積が $465 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ に増加した SWCNT フィルム電極は，物理・化学的に安定で，電極材料として有望である．次章では，本 SWCNT フィルム電極のイオン透過について評価する．

第5章 単層カーボンナノチューブフィルム電極を用いたイオン透過特性評価

第5.1節 緒言

第4章では、Zn/Al 複合無機系分散剤によって、結晶性が良く、安定な SWCNT フィルム電極を作製し、物理的特性を評価した。この電極はイオン透過時に電圧を印加することによって、イオンの吸着特性を向上出来ると考えられる。本章では、SWCNT フィルム電極のイオン透過特性について、印加電圧の依存性、初期イオン濃度の依存性、並びに複数イオン存在時による影響を評価した。

第5.2節 実験方法

第5.2.1項 イオン透過装置の構成

イオン透過装置の構成の概略図を Fig. 5-1 に示す。1 対の SWCNT フィルム電極にはそれぞれ集電体 (current collector) が接触し、それらはセパレーター膜を介して接触している。集電体に直流電源が接続され、減圧濾過方式によるイオン溶液を透過し、処理された濾液を回収する。SWCNT フィルム電極にイオンが吸着されれば、濾液のイオン濃度は初期のイオン濃度よりも下がっていると考えられる。なお、ここでセパレーター膜は、SWCNT の支持体と同様に、PC 膜を用いた。PC 膜のシート抵抗は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上である。集電体として、膜厚 $14 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用いた。

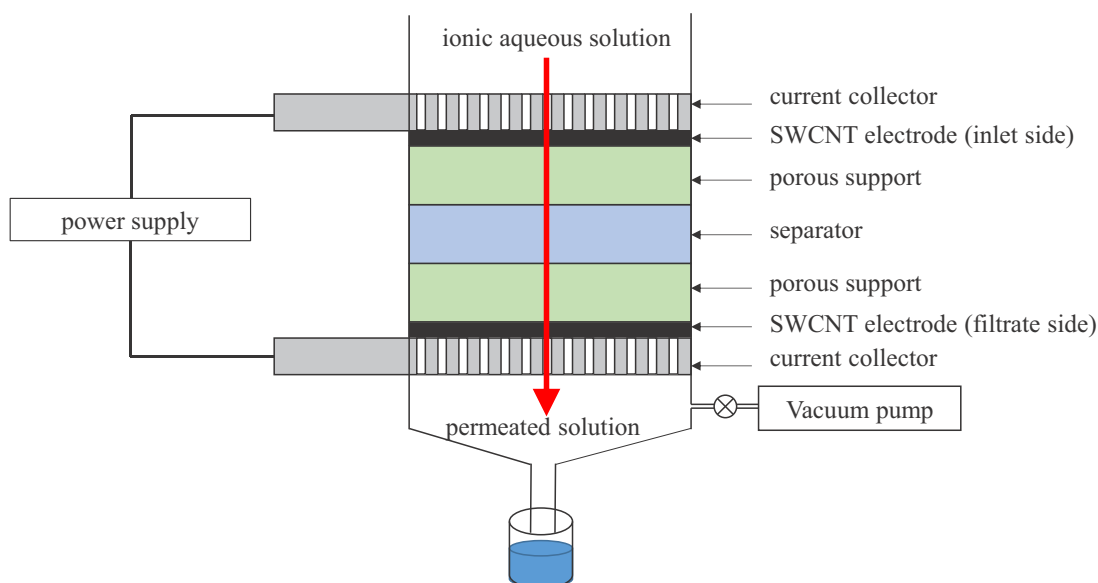


Fig. 5-1 SWCNT フィルム電極を用いたイオン透過装置の概略図.

第5.2.2項 SWCNT フィルム電極の接触抵抗評価

SWCNT フィルム電極の電気化学特性評価にはサイクリックボルタンメトリー法 (Cyclic voltammetry: CV) を用いた. CV 測定には, Fig. 5-1 で示される装置の構成のもと, ポテンショスタット (IviumStat, Ivium Technologies) を用いて, 2 電極セルで測定を行った. 電位の走査速度は 10 mV s^{-1} で, ポテンシャルプロファイルを図. 5-2 に示す. SWCNT フィルム電極は作用電極およびカウンター電極として用いられ, イオン溶液には 1.0 mol L^{-1} の塩化カリウム水溶液を用いた. 得られたサイクリックボルタモグラムから, 下記式を用いて比容量を算出した.

$$(Eq. 5-1) \quad C = \frac{1}{mv\Delta V} \int I(v) dV$$

なお m は SWCNT の質量 (1.0 mg), v は電位走査速度 (10 mV s^{-1}), ΔV は作用電位窓 (1 V), $I(v)$ はボルタンメトリの電流である. また, SWCNT フィルム電極の電氣的接触性を評価するために, RC 直列回路での CV カーブをシミュレート (LTspice circuit simulator, Linear Technology) した. シミュレーションに用いた等価回路モデルを図. 5-3 に示す. 実験と同様に, Fig. 5-2 で示される電位プロファイルを用いた. シミュレーションでの電気容量 $C1$ は実測値である 7.1 F g^{-1} を採用し, 電気抵抗 $R1$ は $0.1, 1, 5, 10, 100 \Omega$ とした.

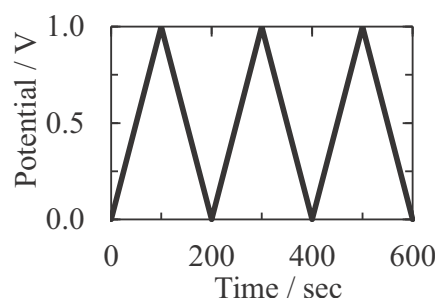


Fig. 5-2 CV 測定及びシミュレーションに用いた電位プロファイル.

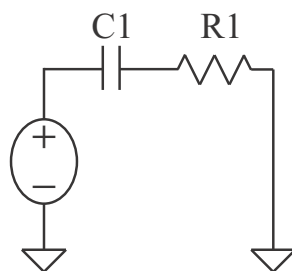


Fig. 5-3 シミュレーションに用いた等価回路モデル.

第5.2.3項 SWCNT フィルム電極のイオン透過性評価

5.2.3.1. 印加電圧依存性

イオン溶液は、SWCNT フィルム電極に電圧印加した状態で、17 kPa で二次側を減圧することによって透過し、6 mL を採取したところで透過試験を終了する。採取した透過溶液は、第 3.2.2 項と同様、イオンクロマトグラフィー装置（881 compact IC pro, Metrohm）を用いて、イオン濃度を測定し、陽イオン分離カラムは Metrohm 社の Metrosep C 4-250/4.0 を用いた。また、SWCNT フィルム電極へのイオン吸着量は（Eq. 3-1）を用いた。イオン吸着量の印加電圧の依存性を評価する試験では、イオン溶液として 1000 ppm の標準液（富士フイルム和光純薬）から希釈した $20.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ の硝酸カリウム水溶液を用いた。二次側の電極電位を接地し、一次側（入口側）の電極に -1, -3, -5, -10 V の電圧を印加したときの K^+ 吸着量を測定した。

5.2.3.2. 初期イオン濃度依存性

初期イオン濃度依存性を評価する試験では、イオン溶液として塩化ナトリウム水溶液を用いた。塩化ナトリウム水溶液は、固体の塩化ナトリウム（富士フイルム和光純薬）を超純水で溶解し、イオン濃度を 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 2.0, 20, 87 mmol L⁻¹ に調製した。一次側電極に -30 V の電圧を印加し、初期イオン濃度のイオン吸着量に対する依存性を評価した。

5.2.3.3. イオン種の影響

イオン種の影響を評価する試験では、イオン溶液として、3.2.1.1 と同様に 5 種類のアルカリ金属イオン溶液（Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, それぞれ 20.0 μmol L⁻¹）を用いた。一次側電極に -30 V の電圧を印加し、それぞれのイオン種におけるイオン吸着量を評価した。

第5.3節 結果と考察

第5.3.1項 SWCNT フィルム電極の接触抵抗評価

SWCNT フィルム電極と集電体のサイクリックボルタモグラム（CV カーブ）を Fig. 5-4 に示す。集電体のみの電流密度はほぼ 0 であるので、集電体の静電容量は無視できるくらい小さく、0.01 F g⁻¹ である。圧縮後の SWCNT フィルム電極の CV カーブの形は、矩形に近く、静電容量は 7.1 F g⁻¹ となったのに対し、圧縮前の SWCNT フィルム電極の CV カーブの形は、矩形とはかけ離れており、静電容量は 0.8 F g⁻¹ となった。SWCNT フィルム電極の電気的接触性を評価するための CV カーブのシミュレーション結果を Fig. 5-5 に示す。RC 直列回路の抵抗値が小さいほど、抵抗での電圧降下が小さく、矩形に近い形になる。R1 = 1 Ω 及び、R1 = 10 Ω における CV カーブは、それぞれ圧縮後及び圧縮前における SWCNT フィルム電極の実測 CV カーブをよく表している。したがって、圧縮後の SWCNT フィルム電極は、等価回路として、7.1 F g⁻¹ の静電容量と 1 Ω の電気抵抗の単純な直列回路で近似できる。このことから SWCNT 電極は十分に良い電気伝導性を有していると言える。

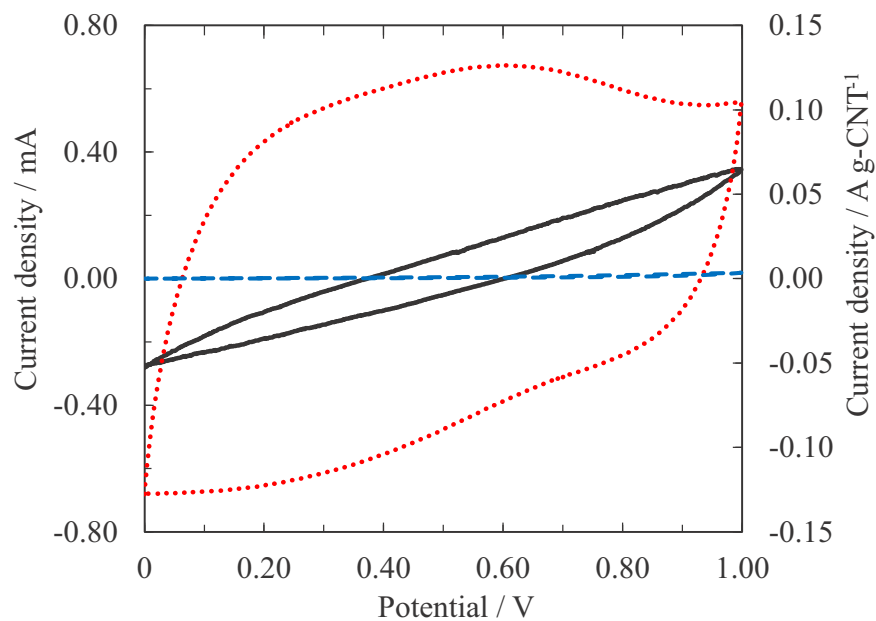


Fig. 5-4 SWCNT フィルム電極と集電体のサイクリックボルタモグラム。
SWCNT フィルムの圧縮前（黒色実線）と圧縮後（赤色点線），集電体（青色破線）。

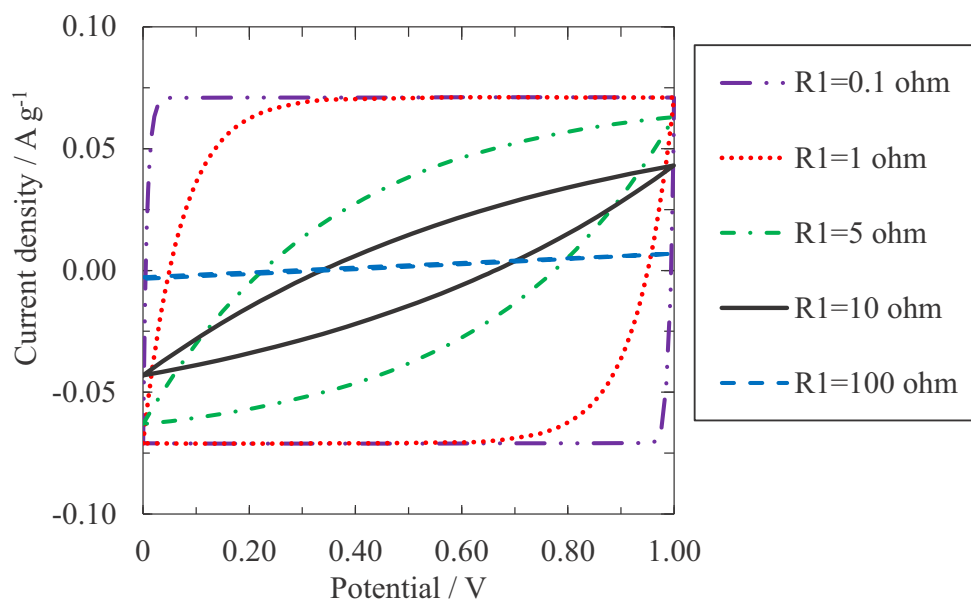


Fig. 5-5 RC 直列回路 ($R1=0.1-100 \Omega$, $C1=7.1 \text{ F g}^{-1}$) における
サイクリックボルタモグラムのシミュレーション結果。

第5.3.2項 SWCNT フィルム電極のイオン透過性の印加電圧依存性

SWCNT フィルム電極への K^+ 吸着量 n_{ad} の印加電圧依存性を Fig. 5-6 に示す. ΔC は, 初期イオン濃度と透過溶液のイオン濃度の差である. SWCNT 電極を用いず, 集電体のみの ΔC は, 10 V まで小さい値をとり, 10 V においても $0.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ と小さい. 一方, 集電体と SWCNT 電極を用いると, 3 V までは線形的に増加し, ΔC は $18 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n_{ad} = 102 \mu\text{mol g}^{-1}$) に達する. 3-10 V はほぼ平坦となり, 吸着量は飽和に達した. 除去率 (Removability) を (Eq. 5-2) で求めると, SWCNT フィルム電極は 90 % の K^+ 除去率を示す. この高い K^+ 除去率は, SWCNT の優れた K^+ の吸着能に由来すると考えられる. SWCNT の内部空間は, ミクロ孔特有のイオンとの強い相互作用ポテンシャルを持つことが示された [118,119,128].

$$(Eq. 5-2) \quad \text{Removability (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

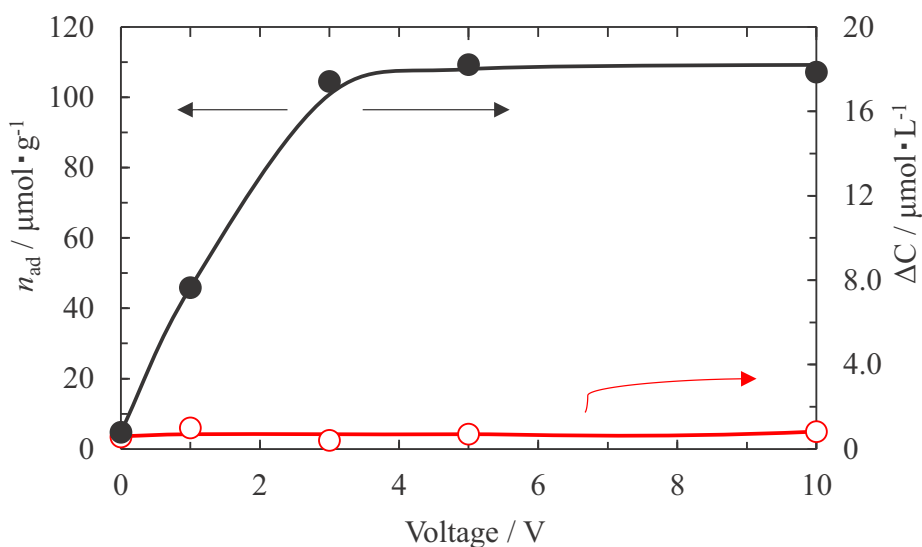


Fig. 5-6 K^+ 吸着量及びイオン濃度変化の印加電圧依存性.

●; SWCNT フィルム電極と集電体, ○; 集電体のみ.

第5.3.3項 SWCNT フィルム電極のイオン透過性の初期イオン濃度依存性

Na^+ 吸着量 n_{ad} の初期イオン濃度依存性を Fig. 5-7 に示す. 両対数表示のグラフより, Na^+ 吸着量 n_{ad} は初期イオン濃度に従って線形的に増加している. 一方, 初期イオン濃度が 0.1 mmol L^{-1} から 100 mmol L^{-1} まで増加すると, Na^+ 除去率は 52 % から 4 % まで下がっている. こ

れより，イオン透過性 SWCNT フィルム電極は希薄な Na^+ 溶液に対して効率的であり，イオン吸着を及ぼす強力なサイトの容積は限られている．SWCNT の内部空間にイオンが吸着し飽和したとき，Debye-Hückel 理論 [129] に従って，イオンは SWCNT の外部表面に電気二重層を形成している．初期イオン濃度が 0.1 mmol L^{-1} から 87 mmol L^{-1} に増加すると，電気二重層の厚みは 30 nm から 1.0 nm にまで減少する．初期イオン濃度の増加によって，電気二重層内のイオン密度が大きくなり，SWCNT 電極の表面へイオンが濃縮するのが妨げられる．

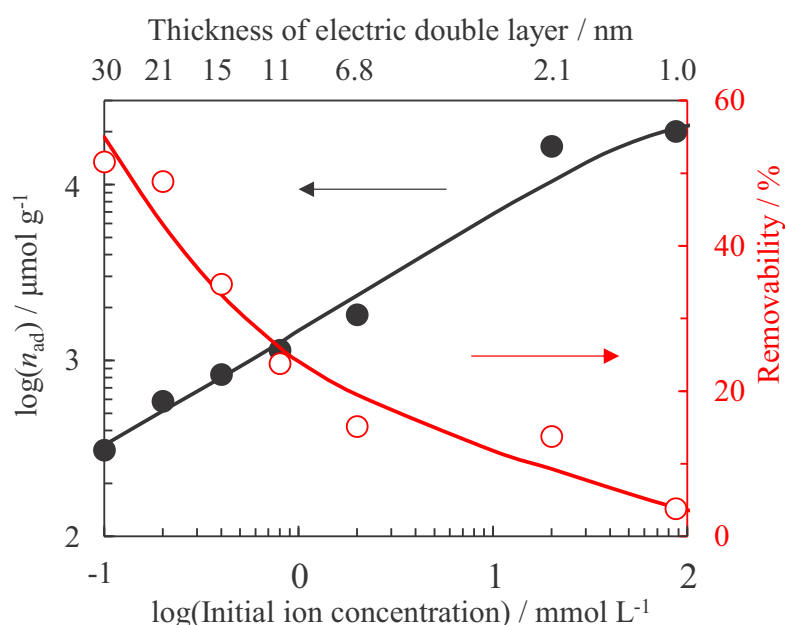


Fig. 5-7 Na^+ 吸着量 (●) と除去率 (○) の初期イオン濃度依存性.

第5.3.4項 SWCNT フィルム電極のイオン種の影響

イオンは主に SWCNT の内部に吸着される．第4.3.3項での SWCNT 電極の細孔径分析では，細孔径 1.6 nm のマイクロ孔が支配的に存在していることが示された．イオンは水溶液中で水和し，本研究で用いられたアルカリ金属イオンの水和サイズは 1 nm 以下であるので， Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 全てのイオンは SWCNT の内部に吸着される．しかしながら，イオンの実効的なサイズに依存して，イオンの吸着は競合すると考えられる．Fig. 5-8 に SWCNT 電極の，アルカリ金属イオン混合溶液の吸着量を示す．イオンの原子番号順に吸着量は大きくなっている．原子番号の大きなイオンの実効的な静電場は，原子番号の小さなイオンに比べ小さいため， Cs^+ や

Rb⁺の水和数はLi⁺やNa⁺と比べて少ない．Fig. 5-8の結果は，実効的なイオンサイズの差に由来すると考えられる．3.3.2.2と同様，水溶液中でのイオンサイズはStokes半径によって見積もられるので，Fig. 5-9にStokes半径とアルカリ金属イオン吸着量の相関を示す．Stokes半径の小さなイオンの吸着量が大きい．これは，3.3.2.2と同じ傾向を示すが，電圧印加による影響によって，吸着量は30倍程度大きい．以上より，電圧を印加したSWCNTフィルム電極のイオン透過において，SWCNTの内部空間へのイオンの吸着が重要な役割を果たしていることが示された．

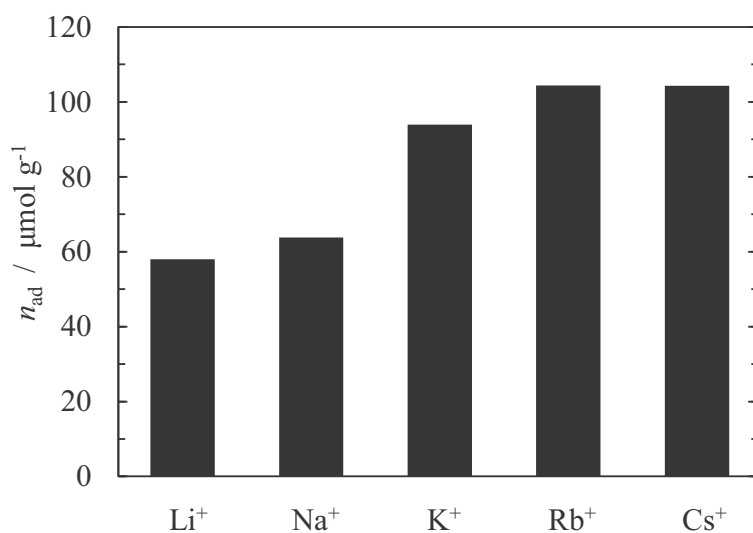


Fig. 5-8 SWCNT フィルム電極のアルカリ金属イオン混合溶液のイオン吸着量.

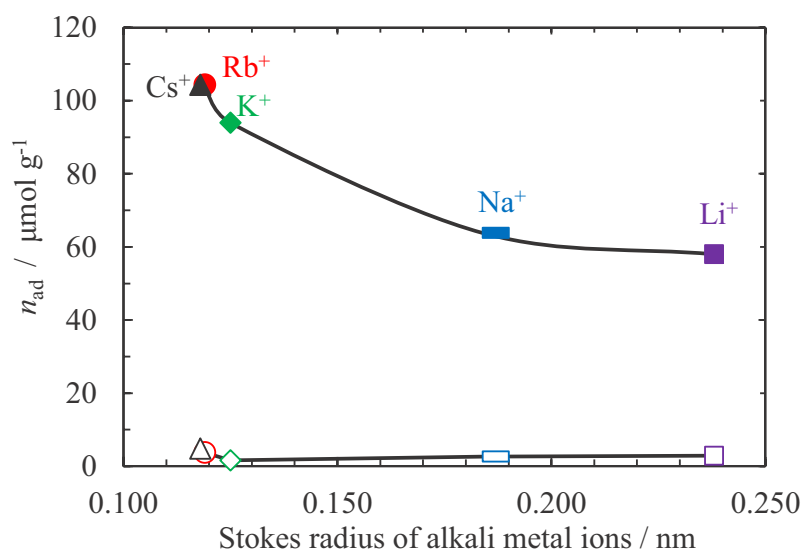


Fig. 5-9 Stokes 半径とアルカリ金属イオン吸着量の相関.

Li⁺ (■, □), Na⁺ (■, □), K⁺ (◆, ◇), Rb⁺ (●, ○), Cs⁺ (▲, △).

Solid symbol; 電圧印加時の吸着量, open symbol; 電圧無印加時の吸着量.

第5.4節 結言

物理・化学的な安定性を備えるイオン透過性 SWCNT フィルム電極を作製できた. この SWCNT フィルム電極は, 水溶液中におけるアルカリ金属イオンの吸着・透過に対して有効であり, 特に 3 V の電圧印加によって K⁺ 吸着量は向上し, 除去率 90 % に達した. Na⁺ の初期イオン濃度の増加に伴って, Na⁺ の除去率は減少したことから, SWCNT フィルム電極は希薄溶液に対して効率的であることが示された. また, Stokes 半径の小さなイオンの吸着量が大きいため, SWCNT の内部空間にイオンが吸着していることが示された. 今後, SWCNT とイオンとの相互作用, 更に高電気伝導性の SWCNT フィルム電極の作製などの課題を更に検討する必要がある. しかし, 本研究は, ナノカーボン材料単体の界面でのイオン吸着・分離挙動に対する外部電場の効果に関する基礎的な知見を与えたので, より優れた CDI 技術の方向性に役立つと期待する.

第6章 総括

本研究は、新規ナノカーボン材料を用いて、薄膜状ナノカーボンのイオン吸着・透過性を理解することを目的とし、以下の二つの課題を検討した。第一の課題は、極限的に薄いグラフェンにナノウィンドウを賦与して、そのナノウィンドウのイオン透過性がいかなる因子で支配されているかを明らかにする端緒を得ることであり、第二の課題はイオン吸着と分離に対する電圧印加の効果をミクロなスケールで理解するために、高表面積 SWCNT 電極を創製し、イオン透過性と電圧印加との関係を明らかにして、カーボン膜によるイオンの選択的濃縮分離膜への設計指針に役立てることである。以下に概要をまとめ、本論文の結論とする。

第 1 章では、水問題と既存の浄水技術を説明し、エネルギー効率がよく、環境負荷の小さい容量性脱イオン法 (CDI) と CDI 用電極に関するこれまでの研究について紹介した。また、CDI 電極用の望ましい電極材料として、高表面積かつ高電気伝導性の 2 つの要件を満たす薄膜状のナノカーボン材料が新規電極材料として有望であることを示し、本研究の意義について述べた。

第 2 章では、低温酸化処理により作製したナノウィンドウの構造を評価した。加熱温度 473-523 K で 20h または 70 h の条件で酸化処理を行った SWCNH の窒素吸着等温線の解析によって、熱処理をした SWCNH の窒素吸着等温線では、相対圧 0.4 以下の範囲で明確な吸着ヒステリシスを生じ、窒素分子サイズに近い 0.3-0.4 nm のナノウィンドウが SWCNH のグラフェン壁に形成されていることが示唆された。

第 3 章では、ナノウィンドウを有する単層カーボンナノホーンのイオン吸着・透過特性について評価した。特に、酸化条件を変えてナノウィンドウのサイズと数を制御してイオン吸着能を検討した。473-523 K で 20-70 h 熱処理をした SWCNH は、 Li^+ と Na^+ のイオン吸着量が、 K^+ の吸着量に比べて明確に下がっていることから、SWCNH に 0.4 nm 以下のナノウィンドウが形成されていることが示された。熱処理温度の増加によって、ナノウィンドウの数が増加するが、ナノウィンドウのサイズ分布には大きく影響しないことが示された。473 K で 20 h 熱処理を施した SWCNH は一部の SWCNH 粒子のみ穿孔されており、0.4 nm 以下のナノウィンドウのサイズ分布は最も小さくなった。

第4章では、Zn/Al ゼルゲル分散剤を用いた SWCNT 分散液から SWCNT 電極の創製法を示し、高表面積 SWCNT フィルム電極の特性を評価した。Zn/Al 複合無機系分散剤を用いることによって、SWCNT のバンドルサイズが減少し、比表面積が $465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に増加した SWCNT フィルム電極は、物理・化学的に安定で、電極材料として有望であることが示された。

第5章では、SWCNT フィルム電極を用いた電圧印加効果を測定できる浄水装置を示し、イオン吸着・透過特性の評価結果を示した。イオン透過性 SWCNT フィルム電極は、水溶液中におけるアルカリ金属イオンの吸着・透過に対して有効であり、特に3Vの電圧印加によって K^+ 吸着量は向上し、除去率 90 %に達した。 Na^+ の初期イオン濃度の増加に伴って、 Na^+ の除去率は減少したことから、SWCNT フィルム電極は希薄溶液に対して効率的であることが示された。また、Stokes 半径の小さなイオンの吸着量が大きいことから、SWCNT の内部空間にイオンが吸着していることが示された。

本研究により、活性炭よりも構造的な理解が有望なナノカーボン材料単体の界面でのイオン吸着・透過挙動、ならびにそのイオン挙動に対する外部電場の効果に関する基礎的な知見が得られた。今後、更に SWCNT フィルター電極とイオン吸着との理解を進めると同時に、SWCNT フィルターの電気化学特性を改善すると、電場印加下での選択的イオン濃縮分離法についてのより有望な方向性が得られると思われる。CDI 関連の浄水技術は、他の浄水技術に比較してエネルギーコストが安く、かつ環境負荷が小さいため、本研究を礎にして、CDI 関連の浄水技術に対して、新たな展開を試みる必要がある。

第7章 参考文献

- [1] R.A. Alpher, H. Bethe, G. Gamow, The Origin of Chemical Elements, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1948) 803–804. doi:10.1103/PhysRev.73.803.
- [2] M. Peplow, Planck telescope peers into primordial Universe, *Nature*. (2013). doi:10.1038/nature.2013.12658.
- [3] G.B. Dalrymple, The age of the Earth in the twentieth century : a problem (mostly) solved service Permission Subscribe The age of the Earth in the twentieth century : a problem (mostly) solved, *Geol. Soc. London.* 190 (2012) 205–221. doi:10.1144/GSL.SP.2001.190.01.14.
- [4] S.L. Miller, A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions, *Science* (80-.). 117 (1953) 528–529. doi:10.1126/science.117.3046.528.
- [5] Z. Alemseged, F. Spoor, W.H. Kimbel, R. Bobe, D. Geraads, D. Reed, J.G. Wynn, A juvenile early hominin skeleton from, *Nature*. 443 (2006) 296–301. doi:10.1038/nature05047.
- [6] M. Brunet, F. Guy, D. Pilbeam, H.T. Mackaye, A. Likius, D. Ahounta, A. Beauvilain, A. Louchart, A. Mahamat, G. Merceron, G. Mouchelin, O. Otero, P.P. Campomanes, M.P. De Leon, J. Rage, M. Sapanet, M. Schuster, J. Sudre, P. Tassy, X. Valentin, P. Vignaud, L. Viriot, A. Zazzo, C. Zollikofer, A new hominid from the Upper Miocene of Chad , Central Africa, *Nature*. 418 (2002) 145–152. doi:10.1038/nature00879.
- [7] R. Flindt, 数値でみる生物学, 丸善出版, 2012.
- [8] M. Black, J. King, The Atlas of WATER Mapping the World’s Most Critical Resource, Second Edi, Myriad Editions, 2009.
- [9] 和田洋六, 図解入門 よくわかる最新水処理技術の基本と仕組み, 第3版, 秀和システム, 2017.
- [10] 濱崎宏則, 気候変動による水資源への影響と適応策, *水資源・環境研究*. 28 (2015) 61–67.
- [11] 吉村和就, 図解入門業界研究 最新水ビジネスの動向とからくりがよ〜くわかる本, 第2版, 秀和システム, 2017.
- [12] D. Zarzo, D. Prats, Desalination and energy consumption. What can we expect in the near future?, *Desalination*. 427 (2018) 1–9. doi:10.1016/j.desal.2017.10.046.

- [13] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*. 216 (2007) 1–76. doi:10.1016/j.desal.2006.12.009.
- [14] H.T. El-Dessouky, H.M. Ettouney, Y. Al-Roumi, Multi-stage flash desalination: Present and future outlook, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 173–190. doi:10.1016/S1385-8947(99)00035-2.
- [15] M. Al-Shammiri, M. Safar, Multi-effect distillation plants: State of the art, *Desalination*. 126 (1999) 45–59. doi:10.1016/S0011-9164(99)00154-X.
- [16] G. Totaro, Future Direction of Seawater Desalination by Reverse Osmosis Process Multi-Stage Flash MED Multi-Effect Distillation TDS Ras Azzour, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*. 63 (2009) 68–75.
- [17] IDA Desalting Inventory Report No.18, 2004.
- [18] J. van't Hoff, XII. The function of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 26 (1888) 81–105. doi:10.1080/14786448808628243.
- [19] A.D. Khawaji, I.K. Kutubkhanah, J.M. Wie, Advances in seawater desalination technologies, *Desalination*. 221 (2008) 47–69. doi:10.1016/j.desal.2007.01.067.
- [20] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Res.* 43 (2009) 2317–2348. doi:10.1016/j.watres.2009.03.010.
- [21] B. Peñate, L. García-Rodríguez, Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology, *Desalination*. 284 (2012) 1–8. doi:10.1016/j.desal.2011.09.010.
- [22] S. Jiang, Y. Li, B.P. Ladewig, A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies, *Sci. Total Environ.* 595 (2017) 567–583. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.235.
- [23] I. Togo, Technical Proposal for Seawater — Mainly, the Treatment of the Wastewater Derived from RO Process —, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*. 69 (2015) 84–89. doi:10.11457/swsj.69.84.
- [24] N. Ghaffour, T.M. Missimer, G.L. Amy, Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*. 309 (2013) 197–207. doi:10.1016/j.desal.2012.10.015.
- [25] R. Semiat, Energy Issues in Desalination Processes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8193–8201. doi:10.1021/es801330u.

- [26] A. Subramani, J.G. Jacangelo, Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review, *Water Res.* 75 (2015) 164–187. doi:10.1016/j.watres.2015.02.032.
- [27] J.R. McCutcheon, R.L. McGinnis, M. Elimelech, A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process, *Desalination*. 174 (2005) 1–11. doi:10.1016/j.desal.2004.11.002.
- [28] H.J. Lee, F. Sarfert, H. Strathmann, S.H. Moon, Designing of an electrodialysis desalination plant, *Desalination*. 142 (2002) 267–286. doi:10.1016/S0011-9164(02)00208-4.
- [29] T. Xu, C. Huang, Electrodialysis-based separation technologies: A critical review, *AIChE J.* 54 (2008) 3147–3159. doi:10.1002/aic.11643.
- [30] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*. 264 (2010) 268–288. doi:10.1016/j.desal.2010.04.069.
- [31] B.B. Arnold, G.W. Murphy, Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 135–138. doi:10.1021/j100819a038.
- [32] T.J. Welgemoed, C.F. Schutte, Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution, *Desalination*. 183 (2005) 327–340. doi:10.1016/j.desal.2005.02.054.
- [33] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review), *Desalination*. 228 (2008) 10–29. doi:10.1016/j.desal.2007.08.005.
- [34] G. Quincke, Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektrizität, *Ann. Phys.* 189 (1861) 513–598. doi:10.1002/andp.18611890802.
- [35] Helmholtz's theory of double electric layers, *J. Franklin Inst.* 115 (1883) 310. doi:10.1016/0016-0032(83)90281-8.
- [36] J. Perrin, Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales, *J. Chim. Phys.* 2 (1904) 601–651. doi:10.1051/jcp/1904020601.
- [37] F.A. AlMarzooqi, A.A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*. 342 (2014) 3–15. doi:10.1016/j.desal.2014.02.031.
- [38] K.S. Spiegler, Y.M. El-Sayed, The energetics of desalination processes, *Desalination*. 134 (2001) 109–128. doi:10.1016/S0011-9164(01)00121-7.
- [39] H. Li, T. Lu, L. Pan, Y. Zhanga, Z. Suna, Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6773–6779. doi:10.1039/b907703k.

- [40] S. Porada, P.M. Biesheuvel, V. Presser, Comment on Sponge-Templated Preparation of High Surface Area Graphene with Ultrahigh Capacitive Deionization Performance, *Adv. Funct. Mater.* (2014) 1–3. doi:10.1002/adfm.201401101.
- [41] F. Duan, Y. Li, H. Cao, Y. Xie, Y. Zhang, Capacitive deionization by ordered mesoporous carbon: electrosorption isotherm, kinetics, and the effect of modification, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 1388–1395. doi:10.1080/19443994.2013.787027.
- [42] F. Duan, X. Du, Y. Li, H. Cao, Y. Zhang, Desalination stability of capacitive deionization using ordered mesoporous carbon : Effect of oxygen-containing surface groups and pore properties, *Desalination.* 376 (2015) 17–24. doi:10.1016/j.desal.2015.08.009.
- [43] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I.P. Address, Improved capacitive deionization performance of mixed hydrophobic / hydrophilic activated carbon electrodes, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 1–11. doi:10.1088/0953-8984/28/11/114003.
- [44] A.S. Yasin, H. Omar, I.M.A. Mohamed, H.M. Mousa, N.A.M. Barakat, Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode, *Sep. Purif. Technol.* 171 (2016) 34–43. doi:10.1016/j.seppur.2016.07.014.
- [45] D.H. Kang, H. Jo, M. Jung, K.H. Kim, Y. Lee, Anatase TiO₂ -doped activated carbon fibers prepared by ultrasonication and their capacitive deionization characteristics, *Carbon Lett.* 27 (2018) 64–71. doi:10.5714/CL.2018.27.064.
- [46] W. Shi, X. Zhou, J. Li, E.R. Meshot, S. Hu, J. Kim, M. Elimelech, D.L. Plata, High-Performance Capacitive Deionization via Manganese Oxide- Coated, Vertically Aligned Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2018) 692–700. doi:10.1021/acs.estlett.8b00397.
- [47] K. Singh, S. Porada, H.D. De Gier, P.M. Biesheuvel, L.C.P.M. De Smet, Timeline on the application of intercalation materials in Capacitive Deionization, *Desalination.* 455 (2019) 115–134. doi:10.1016/j.desal.2018.12.015.
- [48] J.C. Farmer, J.H. Richardson, D. V Fix, Desalination with Carbon Aerogel Electrodes, *Lawrence Livermore Natl. Lab. Rep.* 298 (1996).
- [49] J.C. Farmer, Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 159. doi:10.1149/1.1836402.

- [50] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J. Power Sources*. 101 (2001) 109–116. doi:10.1016/S0378-7753(01)00707-8.
- [51] I. Villar, D.J. Suarez-De La Calle, Z. González, M. Granda, C. Blanco, R. Menéndez, R. Santamaría, Carbon materials as electrodes for electrosorption of NaCl in aqueous solutions, *Adsorption*. 17 (2011) 467–471. doi:10.1007/s10450-010-9296-0.
- [52] H. Li, L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie, Z. Sun, A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *J. Electroanal. Chem.* 653 (2011) 40–44. doi:10.1016/j.jelechem.2011.01.012.
- [53] Z. Sui, Q. Meng, X. Zhang, R. Ma, B. Cao, Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8767. doi:10.1039/c2jm00055e.
- [54] C. Yan, L. Zou, R. Short, Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization, *Desalination*. 290 (2012) 125–129. doi:10.1016/j.desal.2012.01.017.
- [55] Y. Wimalasiri, L. Zou, Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance, *Carbon N. Y.* 59 (2013) 464–471. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.040.
- [56] C.H. Hou, N.L. Liu, H.L. Hsu, W. Den, Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization, *Sep. Purif. Technol.* 130 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.004.
- [57] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [58] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*. 363 (1993) 603–605. doi:10.1038/363603a0.
- [59] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*. 363 (1993) 605–607. doi:10.1038/363605a0.
- [60] X. Peng, S.S. Wong, Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces, *Adv. Mater.* 21 (2009) 625–642. doi:10.1002/adma.200801464.
- [61] J.H. Lee, B.S. Lee, Modal analysis of carbon nanotubes and nanocones using FEM, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 30–42. doi:10.1016/j.commatsci.2011.06.041.

- [62] M. MEO, M. ROSSI, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1597–1605. doi:10.1016/j.compscitech.2005.11.015.
- [63] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature*. 386 (1997) 474–477. doi:10.1038/386474a0.
- [64] N. Nair, M.L. Usrey, W.J. Kim, R.D. Braatz, M.S. Strano, Estimation of the (n,m) concentration distribution of single-walled carbon nanotubes from photoabsorption spectra, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7689–7696. doi:10.1021/ac0610917.
- [65] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, eds., *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, 2008.
- [66] R. Das, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, S. Ramakrishna, Z.Z. Chowdhury, Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination, *Desalination*. 336 (2014) 97–109. doi:10.1016/j.desal.2013.12.026.
- [67] D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nat. Mater.* 5 (2006) 987–994. doi:10.1038/nmat1782.
- [68] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 9 (2005) 674–679. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [69] 遠藤守信, 飯島澄男, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2007.
- [70] M.C. Hersam, Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 387–394. doi:10.1038/nnano.2008.135.
- [71] L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128–130 (2006) 37–46. doi:10.1016/j.cis.2006.11.007.
- [72] J.Y. Shin, T. Premkumar, K.E. Geckeler, Dispersion of single-walled carbon nanotubes by using surfactants: Are the type and concentration important?, *Chem. - A Eur. J.* 14 (2008) 6044–6048. doi:10.1002/chem.200800357.

- [73] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* (80-.). 300 (2003) 2072–2074. doi:10.1126/science.1082289.
- [74] J.J. Lee, A. Yamaguchi, M.A. Alam, Y. Yamamoto, T. Fukushima, K. Kato, M. Takata, N. Fujita, T. Aida, Discotic ionic liquid crystals of triphenylene as dispersants for orienting single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 8490–8494. doi:10.1002/anie.201203284.
- [75] R. Kukobat, D. Minami, T. Hayashi, Y. Hattori, T. Matsuda, M. Sunaga, B. Bharti, K. Asakura, K. Kaneko, Sol-gel chemistry mediated Zn/Al-based complex dispersant for SWCNT in water without foam formation, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 518–523. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.025.
- [76] R. Kukobat, T. Hayashi, T. Matsuda, M. Sunaga, R. Futamura, T. Sakai, K. Kaneko, Essential Role of Viscosity of SWCNT Inks in Homogeneous Conducting Film Formation, *Langmuir*. 32 (2016) 6909–6916. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01284.
- [77] R. Kukobat, T. Hayashi, T. Matsuda, M. Sunaga, T. Sakai, R. Futamura, K. Kaneko, Zn/Al complex-SWCNT ink for transparent and conducting homogeneous films by scalable bar coating method, *Chem. Phys. Lett.* 650 (2016) 113–118. doi:10.1016/j.cplett.2016.02.049.
- [78] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 165–170. doi:10.1016/S0009-2614(99)00642-9.
- [79] K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 14–20. doi:10.1016/S0009-2614(00)01152-0.
- [80] T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1330–1334. doi:10.1021/jp076365o.
- [81] K.S. Novoselov, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, A.K. Geim, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [82] H.E. Chan, ed., *Graphene and Graphite Materials*, Nova Science Publishers, Inc., 2009.

- [83] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*. 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [84] 齋藤理一郎, フラレン・ナノチューブ・グラフェンの科学, 共立出版, 2015.
- [85] J. Abraham, K.S. Vasu, C.D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C.T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S.J. Haigh, I. V. Grigorieva, P. Carbone, A.K. Geim, R.R. Nair, Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes, *Nat. Nanotechnol.* (2017) 1–6. doi:10.1038/nnano.2017.21.
- [86] Y. Shao, M.F. El-Kady, L.J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, Graphene-based materials for flexible supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3639–3665. doi:10.1039/C4CS00316K.
- [87] B.Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. doi:10.1002/adma.201001068.
- [88] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, K. Kaneko, Single-Wall Nanostructured Carbon for Methane Storage, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 4681–4684. doi:10.1021/jp0278263.
- [89] K. Murata, A. Hashimoto, M. Yudasaka, D. Kasuya, K. Kaneko, S. Iijima, The use of charge transfer to enhance the methane-storage capacity of single-walled, nanostructured carbon, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1520–1522. doi:10.1002/adma.200400240.
- [90] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, *Nano Res.* 1 (2008) 203–212. doi:10.1007/s12274-008-8021-8.
- [91] F. Vallejos-Burgos, F.-X. Coudert, K. Kaneko, Air separation with graphene mediated by nanowindow-rim concerted motion, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1812. doi:10.1038/s41467-018-04224-6.
- [92] K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, Molecular Potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 10210–10216. doi:10.1021/jp010754f.
- [93] K. Murata, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, D. Kasuya, K. Kaneko, Nanowindow-induced molecular sieving effect in a single-wall carbon nanohorn, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12668–12669. doi:10.1021/jp026909g.

- [94] J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, K. Ajima, K. Murata, S. Iijima, Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1587–1591. doi:10.1021/jp0538870.
- [95] M. Maeda, S. Iwasaki, T. Kamimura, K. Murata, K. Matsumoto, Room-Temperature Carbon Nanotube Single-Electron Transistor with Defects Introduced by $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ Process, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 5724.
- [96] K. Murata, T. Ataka, Confirmation of the Existence of Small Holes in Single-Walled Carbon Nanotubes by Partial Oxidation Using Lanthanum Nitrate, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 1 (2009) 42–46. doi:10.1166/nnl.2009.1013.
- [97] E. Bekyarova, K. Kaneko, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, A. Huidobro, F. Rodriguez-Reinoso, Controlled Opening of Single-Wall Carbon Nanohorns by Heat Treatment in Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 4479–4484. doi:10.1021/jp026737n.
- [98] S. Utsuini, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14319–14324. doi:10.1021/jp0512661.
- [99] J.E. Lennard-Jones, Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) 333. doi:10.1039/tf9322800333.
- [100] I. Union, O.F. Pure, A. Chemistry, *Carta_de_Postdoc.pdf*, 57 (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- [101] C.M. Yang, Y.J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, Nanowindow-regulated specific capacitance of supercapacitor electrodes of single-wall carbon nanohorns, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 20–21. doi:10.1021/ja065501k.
- [102] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [103] G. Pickett, Modification of the Brunauer-Emmett-Teller Theory of Multimolecular Adsorption, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1958–1962. doi:10.1021/ja01227a027.
- [104] K. Kaneko, C. Ishii, Superhigh surface area determination of microporous solids, *Colloids and Surfaces.* 67 (1992) 203–212. doi:10.1016/0166-6622(92)80299-H.

- [105] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution, *J. Memb. Sci.* 96 (1994) 59–89. doi:10.1016/0376-7388(94)00126-X.
- [106] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [107] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. kuwabara, Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon N. Y.* 30 (1992) 1075–1088. doi:10.1016/0008-6223(92)90139-N.
- [108] B. LIPPENS, J. DE BOER, Studies on pore systems in catalysts V. The t method, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6.
- [109] S.J. Sing, Kenneth S W; Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, 1982.
- [110] T. Ohba, T. Suzuki, K. Kaneko, Preformed monolayer-induced filling of molecules in micropores, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 158–162. doi:10.1016/S0009-2614(00)00783-1.
- [111] K. Kaneko, Fundamentals of Gas Adsorption for Characterization of Carbon Materials, *TANSO.* 186 (1999) 50–53.
- [112] N. Chotimah, A.D. Putri, Y. Ono, K. Sagisaka, Y. Hattori, S. Wang, R. Futamura, K. Urita, F. Vallejos-Burgos, I. Moriguchi, M. Morimoto, R.T. Cimino, A. V. Neimark, T. Sakai, K. Kaneko, Nanoporosity Change on Elastic Relaxation of Partially Folded Graphene Monoliths, *Langmuir.* (2017). doi:10.1021/acs.langmuir.7b03328.
- [113] M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham, G.C. Maitland, *The Forces Between Molecules*, Oxford University Press, 1986.
- [114] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, 47 (1975) 1801–1809. doi:10.1021/ac60361a017.
- [115] 塚田雄一, イオンクロマトグラフの原理と応用, *JAIMA Seas.* 2014 Autumn. (2014) 4–6.
- [116] E.R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381–1387. doi:10.1021/j150579a011.
- [117] A. Fick, Ueber Diffusion, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 94 (1855) 59–96. doi:10.1002/andp.18551700105.

- [118] T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, Restricted hydration structures of Rb and Br ions confined in slit-shaped carbon nanospace, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11860–11861. doi:10.1021/ja027144t.
- [119] T. Ohkubo, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, T. Fujikawa, K. Kaneko, Structural Anomalies of Rb and Br Ionic Nanosolutions in Hydrophobic Slit-Shaped Solid Space as Revealed by the EXAFS Technique, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13616–13622. doi:10.1021/jp0343685.
- [120] M. Elimelech, The global challenge for adequate and safe water, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA.* 55 (2006) 3–10. doi:10.2166/aqua.2005.064.
- [121] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination.* 1 (1966) 311–326. doi:10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
- [122] T. Younos, K.E. Tulou, Overview of Desalination Techniques, *J. Contemp. Water Res. Educ.* (2005) 3–10. doi:10.1111/j.1936-704X.2005.mp132001002.x.
- [123] Y.X. Liu, D.X. Yuan, J.M. Yan, Q.L. Li, T. Ouyang, Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 473–480. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.025.
- [124] P.S. Goh, A.F. Ismail, B.C. Ng, Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles, *Desalination.* 308 (2013) 2–14. doi:10.1016/j.desal.2012.07.040.
- [125] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 6153–6157. doi:10.1166/jnn.2008.SW23.
- [126] B. Shukla, T. Saito, M. Yumura, S. Iijima, An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs, *Chem. Commun.* (2009) 3422–3424. doi:10.1039/b903360m.
- [127] B. Shukla, T. Saito, S. Ohmori, M. Koshi, M. Yumura, S. Iijima, Interdependency of gas phase intermediates and chemical vapor deposition growth of single wall carbon nanotubes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6035–6043. doi:10.1021/cm1005746.
- [128] L. Han, K.G. Karthikeyan, M.A. Anderson, K.B. Gregory, Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization, *J. Colloid Interface Sci.* 430 (2014) 93–99. doi:10.1016/j.jcis.2014.05.015.

- [129] P. Debye, E. Huckel, The theory of electrolytes I. The lowering of the freezing point and related occurrences, *Phys. Zeitschrift*. 24 (1923) 185–206.

第8章 研究業績

第8.1節 研究論文

- (1) N. Tanigaki, K. Murata, T. Hayashi, K. Kaneko, Mild oxidation-production of subnanometer-sized nanowindows of single wall carbon nanohorn, J. Colloid Interface Sci. 529 (2018) 332–336.
- (2) N. Tanigaki, K. Murata, R. Kukobat, R. Futamura, T. Hayashi, K. Kaneko, Electric field assisted ion adsorption with nanoporous SWCNT electrodes, Adsorption, (2019).
<https://doi.org/10.1007/s10450-018-9996-4>

第8.2節 国際会議発表論文

- (1) Naoto Tanigaki, Kukobat Radovan, Ryusuke Futamura, Takuya Hayashi, Katsumi Kaneko, Single-wall carbon nanotube meshes, Poster presentation, The 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials, Nagano, Japan, July 19-21, (2017).
- (2) Naoto Tanigaki, Katsuyuki Murata, Takuya Hayashi, Katsumi Kaneko, Ion selective subnanometer-sized nanowindows of single wall carbon nanohorns, Poster presentation, The World Conference on Carbon, Madrid, Spain, July 1-6, (2018).

第8.3節 特許出願

- (1) 高城壽雄, 清水恭, 村田克之, 谷垣直人, フィルターユニット, 特願 2018-002537, 2018年1月11日出願
- (2) 高城壽雄, 清水恭, 村田克之, 谷垣直人, イオン除去装置および硬水器, 特願 2018-156725, 2018年8月23日出願

第9章 謝辞

本論文は筆者が信州大学大学院 総合工学系研究科 システム開発工学専攻 ナノカーボン先端材料工学部門 博士課程に在籍中の研究成果をまとめたもので、本研究の遂行にあたり、多くの方のご支援とご指導を賜りました。末筆に際し、ここに深く感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、主指導教員としてご指導、ご鞭撻を賜りました信州大学 工学部 水環境・土木工学科 教授 林卓哉先生に心より感謝申し上げます。また、信州大学 先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授 金子克美先生にもご指導、ご鞭撻を賜りました。厚く御礼申し上げます。両先生には、研究に対するご助言だけでなく、研究者としての姿勢や、将来の指導者になる上での心構えを丁寧に教えていただきました。重ねて深謝の意を表します。

学位論文の審査を引き受けてくださり、多くのご助言・ご指摘を賜りました千葉大学大学院理学研究院 化学研究部門 教授 加納博文先生、信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 教授 橋本佳男先生、同教授 新井進先生、同准教授 竹内健司先生に厚く御礼申し上げます。

株式会社寿通商 研究員 村田克之博士には研究の遂行から特許出願まで幅広くご指導・ご援助いただきました。同社 浦川一昭氏には特許出願の際に有益なご助言を頂きました。お二人に感謝の意を表します。

信州大学 先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所 金子研究室の以下の皆様には、研究の遂行にあたり、活発な議論を通して、多くの有益なご助言やご支援をいただきました。特任助教 二村竜祐先生、Fernando Vallejos-Burgos 博士（現 Morgan Advanced Materials plc, USA）、Radovan Kukobat 博士、伊藤博光博士（現豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 助教）、王書文博士、吉川靖矩氏、秋山真吾氏（現株式会社日立製作所）、上條由人氏、古瀬あゆみ博士、Elda Piña-Salazar 氏、Sanjeev Kumar 博士、Preety Ahuja 博士、Dragana Stevic 氏、岡田美才絵氏、Austina Dwi Putri 氏、Nurul Chotimah Gunawan 氏、柿沼優太氏（現株式会社ミラプロ）、並びに事務員の穂谷真奈美氏（現長野県立大学）、宮島久美子氏に感謝申し上げます。

また博士課程進学というチャレンジの機会を与えていただき、終始ご支援いただきました、株式会社タカギ 代表取締役会長 高城壽雄博士，同社代表取締役社長 高城英一郎氏に深く感謝申し上げます。同社コーポレート本部 **Water Science** 研究所 所長 清水恭博士，同研究所主任 小野勇次博士，ならびに同研究所の皆様には，懇切丁寧なご指導とご高配を賜りましたことに，深謝の意を表します。また，研究業務という成果が出るまでに時間を要する業務に従事できたのも，現在の会社を支えていただいている株式会社タカギの全従業員の皆様のお力添えの賜物です。本研究で得た知見を活かして，新規事業を立ち上げる熱い想いと共に，厚く感謝申し上げます。

最後に長きにわたる研究生生活を陰ながら支えてくれた家族に感謝し，謝辞と致します。

2019年3月