

学位論文の審査結果の要旨

本博士論文はカーボンナノホーンや単層カーボンナノチューブフィルムのような薄膜状ナノカーボン材料をエネルギーデバイスや容量性イオン分離材料などの機能材料として応用する際に重要な知見である、これらの材料の微細構造とイオン透過の関係と透過メカニズム、電場効果などを明らかにすることを目的としている。

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。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。海水は約3.5%の塩水であるため、脱イオン処理が必要である。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が、近年、容量性脱イオン法 (Capacitive Deionization: CDI) がエネルギー効率の良い浄水技術として、注目されている。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った。高比表面積・高電気伝導性を有するナノカーボン材料は電極材料として従来材料を代替できる可能性を持ち、CDI関連技術の展開に有望である。特に薄膜状ナノカーボン材料は、電圧印加によって分離膜近傍に均一な電場を形成でき、イオンの選択的濃縮・分離に対して新たな応用をもたらす可能性がある。

CDI関連技術の展開には、電極界面でのイオン吸着・透過挙動やイオン挙動に対する外部電場の効果に関する基礎的な理解が不可欠であるため、薄膜状ナノカーボンのイオン吸着・透過性を理解するために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、高表面積単層カーボンナノチューブ (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ナノ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。

まず、単層カーボンナノホーン (SWCNH) に微細孔を開けるために加熱温度 473-523 K で 20h または 70h の条件で酸化処理を行った。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。得られた試料に関するイオン吸着能の評価を行った。その結果、 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 20h 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。

続いて Zn/Al 複合無機系分散剤を用いることによって高分散 SWCNT を得ることができ、SWCNT のバンドルサイズが減少するために比表面積が $465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に増加した SWCNT フィルム電極を作製することに成功した。得られたフィルムは物理・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。このSWCNTフィルムを電極として用いた電圧印加効果を測定できる浄水装置を作製し、イオン吸着・透過特性の評価を行った。その結果、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3 Vの電圧印加によってK⁺吸着量が向上し、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⁺の除去率が減少したことから、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。

以上より本論文では活性炭よりも構造的な理解が比較的容易であるナノカーボン材料単体の界面でのイオン吸着・透過挙動、ならびにバルク状ナノカーボンフィルム近傍におけるイオン挙動に対する外部電場の効果に関する基礎的かつ先導的な知見を得ており、価値がある。申請学位論文は審査付き筆頭著者原著論文2編に基づいてまとめられている。本論文の学術的新規性及び貢献度は高く、本研究の成果はナノカーボン科学の基礎と応用に貢献するもので、審査委員全員一致で博士の学位に値するものと判断した。

公表主要論文名

- Naoto Tanigaki, Katsuyuki Murata, Radovan Kukobat, Ryusuke Futamura, Takuya Hayashi, Katsumi Kaneko, Electric field assisted ion adsorption with nanoporous SWCNT electrodes, Adsorption, <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9996-4> (2019 Jan 2 online)
- Naoto Tanigaki, Katsuyuki Murata, Takuya Hayashi, Radovan Kukobat, Katsumi Kaneko, Mild oxidation-production of subnanometer-sized nanowindows of single wall carbon nanohorn, Journal of Colloid Interface Science, 2018, 529, pp332-336