

氏名	谷垣 直人
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	甲 第 708 号
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 20 日
学位授与の要件	信州大学学位規程第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	カーボン薄膜のイオン透過に関する物理化学的研究
論文審査委員	主査 教授 林 卓哉 教授 橋本 佳男 准教授 竹内 健司 教授 新井 進 教授 加納 博文 (千葉大学)

## 論 文 内 容 の 要 旨

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る。高表面積・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代替する可能性を持ち、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。これまで報告されている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。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。

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マイ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。本論文の構成として、内容は第 1 章から第 6 章からなり、参考情報として第 7 章から第 9 章が付属する。

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 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。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<sup>+</sup>と Na<sup>+</sup>のイオン吸着量が、K<sup>+</sup>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 ゴ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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>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 3 V の電圧印加によって K<sup>+</sup>吸着量は向上し、除去率 90 %に達した。Na<sup>+</sup>の初期イオン濃度の増加に伴って、Na<sup>+</sup>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。

第 6 章では、本研究を総括し、結論及び今後の展望を述べた。

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。