

ハロゲン化物イオンの吸着分離を指向した ナノポーラス炭素材料の開発

Development of nanoporous carbon materials suitable for adsorption separation of halide ions

岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻 准教授 大久保 貴広

Division of Earth, Life, and Molecular Sciences,

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, **Takahiro Ohkubo**

要旨

本研究では、炭素材料によりハロゲン化物イオンを水中から選択的に分離できるメカニズムを解明すると共に、ハロゲン化物イオンの吸着に必要な炭素材料の条件について検討した。その結果、ナノポーラス材料の表面にプロトンの吸着相が形成されることで、ハロゲン化物イオンが特異的に吸着できる場が形成されることがわかった。また、ナノポーラス炭素材料の平均細孔径が水和アニオンサイズと同程度の場合、狙いとするハロゲン化物イオンを選択的に吸着分離することも明らかとなった。

1. はじめに

固体ナノ空間は分子やイオンの貯蔵能とサイズ選択性に優れているため、活性炭 (AC) やゼオライト等の安価なナノ空間材料が古くから実用に供されている。活性炭やゼオライトへの吸着特異性を論じる場合、比表面積の大小を問題にすることも多いが、ナノ空間の特異性は空間内で吸着分子が吸着材から受ける強力な相互作用により発現する。一例として Steele らにより提唱された計算式 [1] により窒素分子 1 個が 1 nm 以下のシリンダー型炭素ナノ空間内に制約された場合の安定化エネルギーを計算すると、最大で 20 kJ/mol にも及ぶ。この値は一般的な水素結合エネルギーに匹敵し、無極性分子ですら強力な安定化エネルギーを受けることになる。そのため、ナノ空間内に閉じ込められた分子は、このようなポテンシャルエネルギーの寄与と、細孔の幾何形状の双方に起因した特異な分子構造を形成することになり、特異な物理化学的性質を発現することになる。

一方、ナノ空間に制約されたイオンの振る舞いについては、長距離相互作用を考える必要があるが相互作用が複雑化するためナノ制約分子に比べて理解が進んでいないのが実情である。ナ

ノ制約イオンが形成する構造やその物理化学的性質は、例えば、キャパシター材料におけるイオンの蓄電状態とも密接に関係することから、基礎・応用の両面から重要な知見である。筆者らによるこれまでの研究から、炭素材料のミクロ孔内で、イオンが部分的に脱水して歪んだ状態で安定に存在できる [2-4]、細孔の形状に応じて歪んだ水和構造を形成する [5]、バルク中では起こり得ない光化学反応さえ起こる [6] ことなどを明らかにしている。それらを背景とした研究を行う中で、筆者らは陰イオンが炭素材料のミクロ孔に特異的に吸着する可能性を示す実験結果を得た。例えば、RbBr 水溶液中に単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を分散させた場合、Table 1 に示すとおり、Br イオンの吸着量が Rb イオンよりも 10 倍以上多いことが明らかとなっている。また先行研究において、Br イオンの吸着と共に水溶液中のプロトンが吸着することによりナノ空間内での電荷が補償されている可能性を示唆する結果も得られているが、必ずしも明瞭ではない。いずれにしてもこれらの結果は炭素材料の活躍の場を更に広げる可能性を示すものである。特に、水中からのハロゲン化物イオンの選択的な吸着・回収

Table 1 Ratios of adsorbed amount of Br^- against to that of Rb^+ on nanoporous carbons.

Sample	$[\text{Br}^-]_{\text{ad}} / [\text{Rb}^+]_{\text{ad}}$
SWCNT	11
A20	11
A7	5

は水質浄化や資源の有効活用の点で重要な技術であり、例えば海水から臭化物イオンやヨウ化物イオンを安価な材料で選択的に回収できれば資源の有効活用に繋がる。そこで本研究では、ナノ空間を有する炭素材料により、ハロゲン化物イオンを水中から選択的に分離できるメカニズムを解明すると共に、ハロゲン化物イオンの吸着に必要な炭素材料の条件についても検討した。

2. 実験方法

炭素材料として、アーク放電法により合成された SWCNT (名城ナノカーボン社製 SO タイプ; 平均細孔径 1.3 nm) およびピッチ系 AC (アドール社製; A7 (平均細孔径 0.6 nm)、A20 (平均細孔径 1.0 nm)) の 3 種類を用いた。ここで、SWCNT については、チューブの末端を自在に開閉する技術を開発し [研究成果発表 1]、チューブの内部にイオンが吸着していることを確認した。一方、市販の RbBr 、 RbCl 、および SrBr_2 を用いて Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Br^- 、および Cl^- の各イオンの吸着量や吸着状態の検討を行った。

上述した各炭素材料の細孔構造は 77 K における窒素吸着等温線測定 (マイクロトラック・ベル社製 BELSOP-max) および Raman スペクトル (日本分光社製 NRS-1000) により評価した。一方、表面官能基を Boehm 法 [7] により評価し、各イオンが特異的に相互作用する吸着サイトの定量も行った。

各炭素材料に対するイオンの吸着状態と相対的な吸着量の評価を行うために XAFS 測定を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構の XAFS 測定専用のビームライン (NW10A) で行った。各イオンを吸着させた試料を BN をバインダーとして XAFS 測定専用のステンレス

チャンバー内に固定し、試料のガス雰囲気と温度を一定に保ちながら *in situ* 条件下で測定した。また、 Br の化学状態を評価するために XPS 測定 (日本電子社製 JPS-9000; 新潟大学所有) を行った。

3. 実験結果

3.1 プロトンの吸着と Br の吸着状態

XAFS スペクトルのエッジジャンプの大きさ (吸収端前後における吸光度の差) は通常 Lambert-Beer 則に従う。例えば、 RbBr を吸着した炭素材料を用いて Rb および Br それぞれの K 吸収端 XAFS スペクトルを同一試料を用いて測定した場合、それぞれの吸収断面積が既知であれば、エッジジャンプの強度比は Rb と Br の吸着量比になる。これまで、 RbBr 水溶液を用いた場合、Table 1 に示すように SWCNT や A20 において、 Br イオンが Rb イオンよりも 10 倍以上多く吸着することがわかっている。また、 Br イオンの吸着を促進する要因の一つとしてプロトンの吸着が考えられ、実

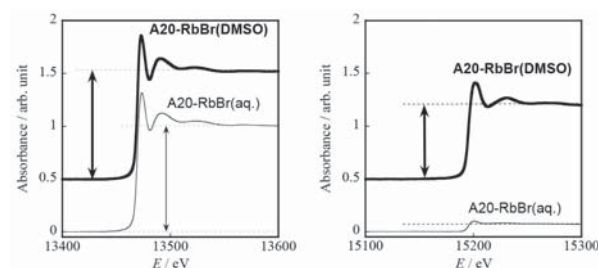


Fig. 1 XAFS spectra of Br (left) and Rb (right) K -edge of DMSO and aqueous solution of RbBr adsorbed on A20. The arrows in the figures qualitatively denote the edge-jump intensities.

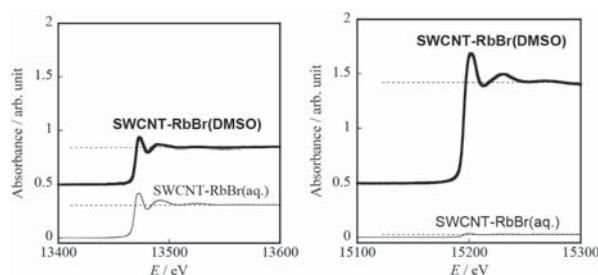


Fig. 2 XAFS spectra of Br (left) and Rb (right) K -edge of DMSO and aqueous solution of RbBr adsorbed on SWCNT.

際に RbBr の吸着前後で水溶液の pH が著しく上昇するという結果も得られている。非プロトン性溶媒である DMSO を用いた場合、Fig. 1 に示すとおり A20 への Rb および Br 各イオンの吸着量はほぼ等しい結果となった。一方、Fig. 2 に示すとおり SWCNT においては全く異なる現象を見出した。即ち、DMSO を溶媒として用いた場合、Br よりも Rb の方が約 3 倍程度多く吸着するという、これまでとは逆の傾向を見出した。炭素の基底面は共役 π 電子の存在により負の表面電位を有している。そのため、炭素材料の基底面には強く相互作用し得るカチオンが選択的に吸着すると考えられる。非プロトン性溶媒の場合、RbBr 溶液中のカチオンとしては Rb のみであるため、Rb が Br よりも過剰に吸着する現象は説明が容易である。特に、SWCNT のように表面が曲率を有していると、単位面積当たりの電荷密度が増加し、グラファイト表面上の Rb イオンよりも遥かに強く相互作用すると考えられる。以上の結果から、Br イオンが Rb イオンよりも過剰に吸着する現象にはプロトンの吸着が深く関係していることが明確となった。しかし、炭素材料に対するプロトンの吸着現象は未知な部分が多く、炭素材料に対するプロトンの吸着現象について知見を得る必要が生じた。

プロトンの吸着について検討するために、A20 に対するプロトンおよび Br イオンそれぞれの吸着速度を調べた。Fig. 3 に示すとおり、それぞれの吸着量変化の時間スケールが全く異なる点に注目して欲しい。即ち、プロトンでは、吸着開始後 2 分程度の中に著しく pH が増加していることから、プロトンが A20 へ迅速に吸着していることがわかる。一方、Br イオンでは約 1 日程度の吸着平衡時間が必要であり、プロトンの吸着速度に比べて著しく遅い。このことから、水溶液中に分散された炭素材料には、まず、表面電荷が負であることからプロトンが迅速に吸着し、表面がプロトンの吸着相に覆われたところにアニオンである Br イオンが吸着すると考えられる。ここで、金属イオンとプロトンとを比べた場合、サイズの大きな差が

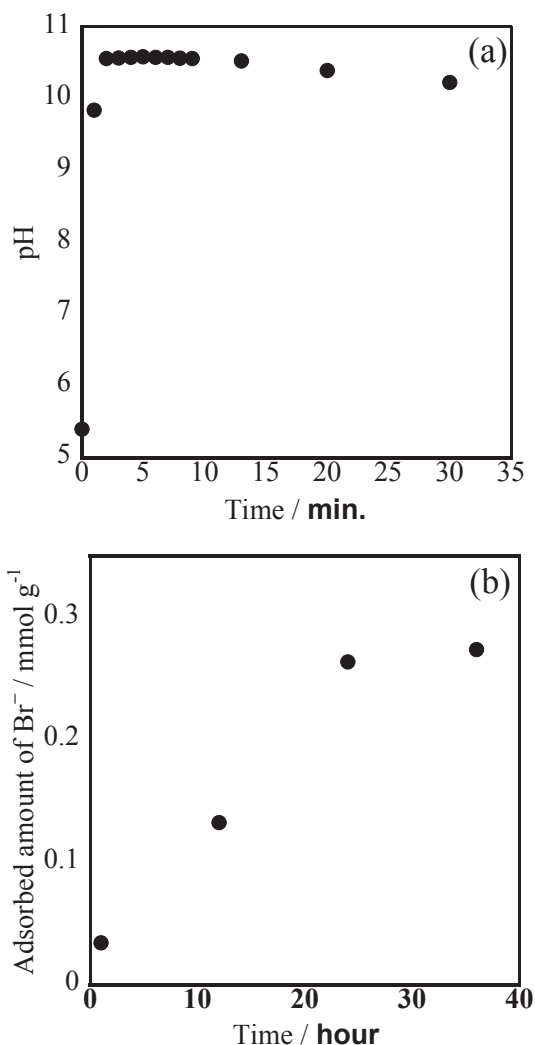


Fig. 3 Time dependence of pH (a) and adsorbed amount of Br⁻ (b) on A20 at 303 K.

Table 2 Relationship between adsorbed amount of H⁺ and Br⁻ on A20 at different initial pH points.

pH (Initial/Final)	Adsorbed H ⁺ / mmol g ⁻¹	Adsorbed Br ⁻ / mmol g ⁻¹
1.91/1.99	0.33	0.33
3.53/10.61	0.12	0.29
5.40/10.60	0.077	0.26

ある。即ち、プロトン自身は水素の原子核であるため、サイズの非常に小さく、ナノ空間内への拡散性にも優れている。そのため、Rb イオンの吸着に先行して、プロトンが吸着相を形成することになる。

プロトンの吸着量が Br イオンの吸着量に与える影響について検討するために、HBr を用いて異なる初期 pH の水溶液を用いた場合の

Br イオンの吸着量変化を調べた。その結果を Table 2 に示す。ここで、水溶液中の全 Br イオン濃度が一定になるように HBr と RbBr のモル濃度を調整して実験を行った。この結果、プロトンの吸着量と Br イオンの吸着量との間には正の相関があることが明らかとなった。特に、酸性条件下ではプロトンと Br イオンの吸着量が等しくなり、プロトンにより細孔内における電荷バランスが維持されていることがわかった。一方、水溶液の初期 pH が中性付近になると、Br イオンの吸着量がプロトンの吸着量を遥かに上回る結果となった。この結果については更に検討する必要があると考えているが、細孔内における各イオンの平衡状態を詳細に解析する必要があると考え、吸着したプロトンの化学状態について検討を進める予定である。本研究では、A20 に吸着した RbBr の Br 種の化学状態を検討するために XPS 測定を行った。Fig. 4 に示すとおり、A20 に吸着した RbBr はバルクの RbBr 結晶とは全く異なり、HBr に近い状態であることがわかった。この結果からも、Br イオンが単純に物理吸着しているのではなく、HBr 等の化学種の形成を伴いながら吸着していることが明らかとなり、吸着したプロトンの特異性を明らかにする予定である。

3.2 ハロゲン化物イオンの高効率吸着分離に必要なナノポーラス炭素材料の条件

まず、RbBr を SrBr_2 に替えた場合の XAFS スペクトルの測定結果を Fig. 5 に示す。カチオンを Sr^{2+} にすることで、RbBr の場合よりも Br イオンのカチオンに対する相対的な吸着量が減少した。即ち、プロトンによる Br に対する吸着促進効果は、イオン強度が強くなることで弱められる傾向にあると言える。6 配位条件下での Rb、Sr イオンそれぞれの半径を比較すると、 Rb^+ が 0.166 nm、 Sr^{2+} が 0.132 nm であり、 Sr^{2+} の方が Rb^+ よりもサイズの吸着しやすいことも影響していると考えられる。

一方、RbBr と RbCl とでアニオンの吸着量にどの程度差が生じるかを検討した結果を

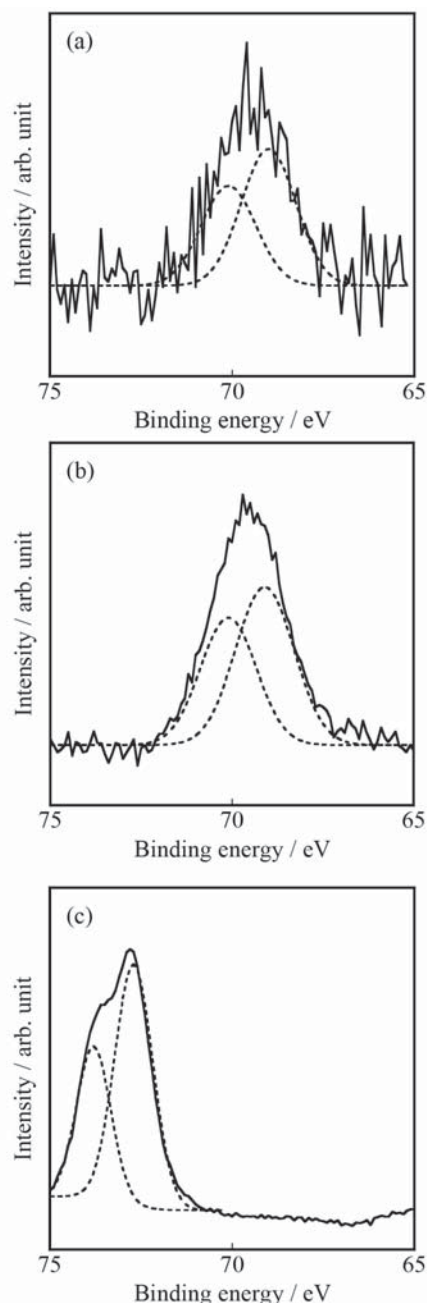


Fig. 4 XPS spectra in Br 3d region on RbBr adsorbed on A20 (a), HBr adsorbed on A20 (b), and bulk crystal of RbBr (c).

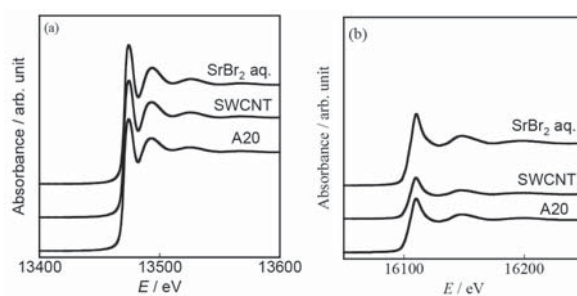


Fig. 5 XAFS spectra of Br (a) and Sr (b) K-edge of aqueous solution of SrBr_2 adsorbed on A20 and SWCNT.

Table 3 Maximum adsorbed amount of Cl⁻ and Br⁻ on ACs.

Sample	Adsorbed Cl ⁻ / mmol g ⁻¹	Adsorbed Br ⁻ / mmol g ⁻¹
A20	0.46	0.26
A7	0.20	0.06

Table 3に示す。明らかにCl⁻の方がBr⁻よりも吸着し易いことがわかる。特に、A7については、Br⁻イオンが殆ど吸着していないことがわかる。イオン半径を比較すると、Cl⁻が0.167 nm、Br⁻が0.182 nmであり、第一水和殻を含めた水和イオンのサイズを考慮すると、Br⁻では約0.96 nmとなり、A7の平均細孔径よりも遥かに大きいサイズとなる。このことから、炭素材料を用いた陰イオンの選択的な吸着には、用いる炭素材料の平均細孔径が重要なパラメータであり、陰イオンの水和イオンサイズ程度の細孔を有する材料を用いることで、選択的なイオンの吸着分離が可能であることが示唆された。

4. まとめ

本研究では、ナノポーラス炭素材料を用いたハロゲン化物イオンの吸着分離材の備えるべき条件について検討した。その結果、以下の点が明らかとなった。

(1) ナノポーラス材料の表面にプロトンの吸着相が形成されることで、ハロゲン化物イオンが特異的に吸着できる場が形成されることがわかった。炭素材料に対するプロトンの物理吸着現象はこれまでも定性的な報告があるが、プロトンの吸着とアニオン種の吸着とを明瞭に結びつけた結果は本研究が初めてである。

(2) ナノポーラス炭素材料の平均細孔径が水和アニオンサイズと同程度の場合、狙いとするハロゲン化物イオンを選択的に吸着分離することが可能である。本来、炭素材料は金属イオン等のカチオン種の吸着に有効であると考えられてきたが、プロトンの介在によりアニオンの吸着分離に対しても有効であることがわかった。

一方で、細孔内のプロトンがどのような状態

で吸着しているのかなど、基礎的な面からの検討が未だ不十分であり、吸着プロトン種の化学状態を解明するための検討を継続して行う予定である。

謝辞

XAFS測定については、高エネルギー加速器研究機構の共同利用実験プログラム(課題番号:2014G027)として実施した。また、XPS測定は新潟大学工学部の板谷篤司助教の協力で行うことができた。最後に、本研究を援助して頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] W. A. Steele and M. J. Bojan, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 153-178 (1998).
- [2] T. Ohkubo, M. Nishi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14954-14959 (2011).
- [3] T. Ohkubo, Y. Takehara and Y. Kuroda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **154**, 82-86 (2012).
- [4] M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka, and Y. Kuroda, *Nanoscale*, **5**, 2080-2088 (2013).
- [5] T. Ohkubo, T. Kusudo, and Y. Kuroda, *J. Phys.: Condens. Matter*, in press.
- [6] T. Ohkubo, M. Ushio, K. Urita, I. Moriguchi, B. Ahmmad, A. Itadani, and Y. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **421**, 165-169 (2014).
- [7] H. P. Boehm, *Carbon*, **32**, 759-769 (1994).

研究成果発表

- 1) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Urita, I. Moriguchi, and Y. Kuroda, *Lagmuir* **32**, 1058-1064 (2016).
- 2) T. Ohkubo, M. Nishi, T. Kusudo, and Y. Kuroda, 13th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth, Xi'an (China), Keynote-10,

Aug. 19-22 (2015). (キーノート講演)

3) 西政康、大久保貴広、板谷篤司、黒田泰重、
第 29 回日本吸着学会研究発表会、1-01、
徳島、2015 年 11 月 19-20 日.

4) 大久保貴広、西政康、板谷篤司、黒田泰重、
第 35 回表面科学学術講演会、1Gp09、つ
くば、2015 年 12 月 1-3 日.