

(様式D-2)
(別 紙)

令和 4 年度 海外派遣研究員研究報告書

令和 5 年 3 月 3 1 日

日本大学理事長 殿
日本大学学長 殿

所 属 生物資源科学部 (総合研究所)
資格・氏名 教授 ・ 江頭 港

令和 4 年度海外派遣研究員 (短期 B) の研究実績を、下記のとおり報告いたします。

記

- 1 区 分 短期 B
2 研究課題

リン酸イオンの電気化学的回収用電極設計に関する研究

- 3 派遣期間 西暦 2023 年 2 月 28 日 ~ 2023 年 3 月 14 日
4 派遣先 オーストラリア・ブリスベン
5 研究目的

排水中のリン酸イオンを電気化学的に回収するための、リン酸イオン吸蔵電極を設計し、試作し、その有効性を検証する。

マグネシウムや多孔質炭素を電極とし、電気化学反応や電気二重層形成によって電極近傍でのイオン濃度を制御することで、排水からリン酸塩として堆積させ回収する電気化学的リン酸回収法を検討している。ここで電極表面でのリン酸イオン濃度を三次元的に制御することで、リン酸塩の連続的かつ高効率な堆積が期待される。ハイドロタルサイトに代表される層状複水酸化物 (LDH) は、リン酸イオンなどの陰イオンを選択的、高効率に吸蔵する能力が知られている、こうしたナノサイズ化し、マグネシウムや多孔質炭素といった電極と複合することにより、排水中リン酸イオンを高効率で回収して不溶性沈殿物に変換可能な機能性電極となることが期待される。本研究では LDH のナノ化、機能化および複合化に優れた実績を有するクイーンズランド大学の Zhi Ping Xu 教授を訪問し、その LDH ナノ化、機能化技術を習得するとともに、リン酸イオンの吸蔵、回収に最適な複合電極の設計について議論する。

6 研究概要

リン資源について、国際情勢にとらわれない安定的な確保が課題となっている一方、環境中に放出される排水に含まれるリン酸塩に起因する富栄養化が大きな環境問題となっており、排水中のリン酸イオンの回収および再資源化が急務となっている。現状ではリン酸塩の晶析による回収が主に検討されているが、排水中に数十 ppm 程度含まれるリン酸イオンの高効率な回収には、リン酸イオンの濃縮および吸蔵可能な電極を用いる電気化学的方法（図1）がより適していると考えられる。リン酸イオンの電気化学的回収法として、マグネシウム電極の電解酸化に伴う難溶性リン酸アンモニウムマグネシウムの析出、多孔質炭素電極界面での電気二重層形成によるリン酸イオン濃縮など、種々検討されている。こうした電気化学的手法での回収効率は実用展開に十分とは言えず、機構解明とともにさらなる特性向上が求められる。従来検討されている電気化学的手法ではいずれも電極近傍に絶縁性の堆積物が生じるため、電極表面が絶縁され連続運転が困難になる点が問題となる。

この手法の連続的な実施、およびリン酸イオンの効率的な回収には、電極近傍にナノレベルでのイオン伝導経路およびイオン貯蔵領域を設けるナノ電極設計が不可欠である。本研究では「排水中リン酸イオンを連続回収する実用電気化学デバイス」開発への第一歩として、イオン伝導経路と貯蔵領域を備えるナノ複合電極の設計に取り組む。この機能電極の材料として、これまでリン酸イオンの吸着材として検討されている、ハイドロタルサイトに代表される層状酸化物(LDH)を基盤とする。LDHの機能を十分に発現できる複合電極の設計のため、LDHのナノサイズ化および機能化に精力的に取り組んでいるクイーンズランド大学の Zhi Ping Xu 教授を訪問し、ハイドロタルサイトのナノ化、複合化技術について知見を得るとともに、リン酸イオン吸蔵電極の設計について議論する。研究期間内ではナノサイズ LDH の構造設計および作製に取り組む。

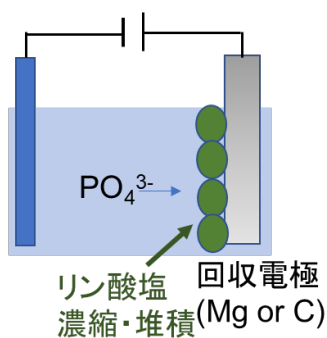


図1 電気化学的リン酸回収法

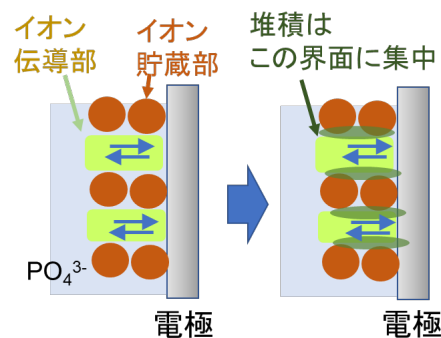


図2 ナノ電極設計の概略

7 研究結果・成果

電気化学的回収法においては、電極近傍にいかによりイオンが集積するかが回収効率の鍵となる。イオンの集積度について、電気二重層および拡散に基づく理論式は提示されているものの、実際の集積度は測定困難であり、提示された例はほとんどない。本研究で企図する層状複水酸化物を修飾するナノ電極設計により、正電位を印加した電極近傍での陰イオンの集積度を観測できる可能性がある。本研究の端緒として、電気化学的水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法を利用して、正電位印加電極近傍での陰イオンの集積挙動の観測を試みた。EQCM 法は水晶振動子に金電極を被覆し、水晶振動子の共振周波数の測定と金電極での電気化学測定を同時に行う手法である。共振周波数の変化が電極表面上での微小重量変化と対応しており、電気化学反応に伴う重量変化を計測する。ここでは予備的測定として、ポリエチレングリコール (PEG) を結着材としてハイドロタルサイト (HT) 微粒子を金電極表面に担持し、モデル溶液 20 mM Na_2SO_4 水溶液中で電位掃引試験を行った。電位掃引に伴う質量変化を図 3

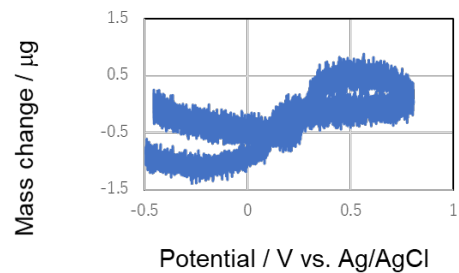


図3 HT修飾金電極の分極時質量変化

に示す。電気化学反応が生じない 0.3-0.8 V vs. Ag/AgCl の電位領域において、HT 内への硫酸イオン SO_4^{2-} の挿入によるものと考えられる明瞭な重量増加が観測された。これより正電位印加により電極近傍で陰イオンが高濃度で堆積することが明らかになったとともに、表面を微小 HT あるいは LDH で修飾することで陰イオンを捕捉できることが示される。本研究で合成するナノサイズ LDH を適切に担持することで、この効率をより向上させるものと期待される。

訪問先ではリン酸イオンの効率的な捕捉に有効と考えられる層状複水酸化物 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ の、粒子径 50 nm あるいは 100 nm の微粒子が単分散したコロイド分散液を合成した。粒子径 50 nm の微粒子は $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 混合溶液に、冷却下で NaOH 溶液を急速添加し攪拌することで得た。図 4 (a) にここで得られた LDH 微粒子の粒子径分布を示す。合成直後 (黄線) は 130 nm-460 nm, 530 nm-3100 nm にわたる 2 つの分布が現れ、1 日静置後 (青線) には 15 nm-1100 nm にわたる若干幅広い分布が観測された。目標粒子径と比較して粗大で分布が広がった理由として、冷却期間や攪拌時間の不足が考えられた。粒子径 100 nm 微粒子は上記同様

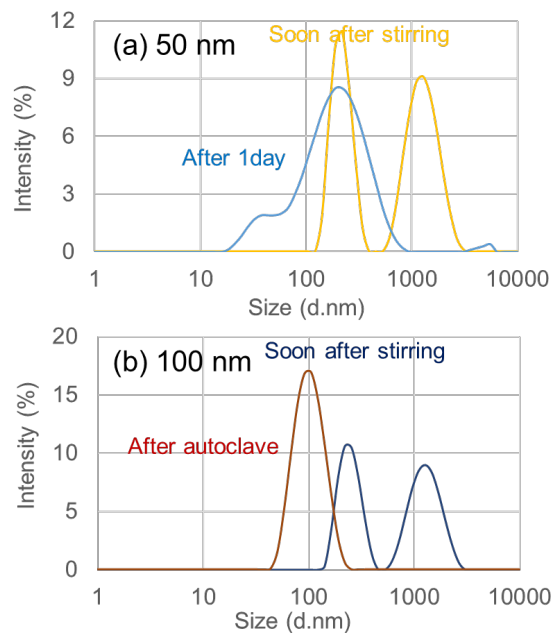


図4 合成したナノ Mg_2Al LDHの粒子径分布

(様式D-2)

の混合液を室温で調製した後、100℃で加圧処理して合成した。この粒子の粒子径分布を図4 (b)に示す。混合直後の液中（青線）では粗大な粒子が生成しているのに対し、100℃での加圧処理後（赤線）では100 nmを中心とした狭い粒子径分布を示し、目的の微粒子が単分散で合成されたことを示す。いずれの粒子もナノ電極設計の部材としては特に支障なく、今後これらを電極に被覆してEQCM測定などを行い、陰イオンの補足挙動などを評価する。

以 上