

〈一般研究課題〉 廃水処理用ダイヤモンド電極に関する研究

助成研究者 名城大学 平松 美根男



廃水処理用ダイヤモンド電極に関する研究

平松 美根男
(名城大学)

1. はじめに

環境保全と資源のリサイクルの両面から、工場からの排水や生活排水の効率良い分解が高く望まれている。電気化学の手法を用いた廃液処理に用いられる電極として、これまで白金や黒鉛等が用いられてきたが、既存の金属や半導体電極にかわる次世代の電極として、ダイヤモンドが注目されている¹⁾³⁾。電気化学の分野において活発な研究が展開されつつある、表面水素化によって発現する表面導電性ダイヤモンド⁴⁾やホウ素(B)をドーピングしたダイヤモンド(以下、ボロンドープダイヤモンド)電極は、化学的に不活性であり、水溶液において水素過電圧・酸素過電圧が大きいため広い電圧領域での電解に適しているなど、従来の電極材料と比較して種々の優れた性能を有している。しかしながら、大面積にわたって高品質のダイヤモンド膜を堆積させることは容易ではなく、またコストもかかる。これに対して、粒径数ナノメートルの微結晶ダイヤモンドからなるナノクリスタルダイヤモンドは、それ自体導電性を有することに加え、基板との密着性が良く、粒径の大きなダイヤモンドと比較してコーティング性に優れている²⁾。本研究においては、プラズマCVD法を用いて形成した結晶性の良い高品質ダイヤモンドおよびナノクリスタルダイヤモンドについて、その電気化学特性を調べ、重金属の微量分析や廃水処理等に用いるための新規の電極材料としての実用性を検討した。

2. ダイヤモンド電極の作製

ダイヤモンドの合成は、図1に示すようなマイクロ波プラズマCVD装置を用いて行った⁵⁾。原料ガスとしてメタン(CH_4)と水素(H_2)の混合ガスを用い、チャンバー内の圧力を55Torr、マイクロ波(2.45GHz)電力を800Wとそれぞれ一定にして、メタンと水素の流量比を変化させて高品質ダイヤモンド薄膜およびナノクリスタルダイヤモンド薄膜をシリコン基板上に形成

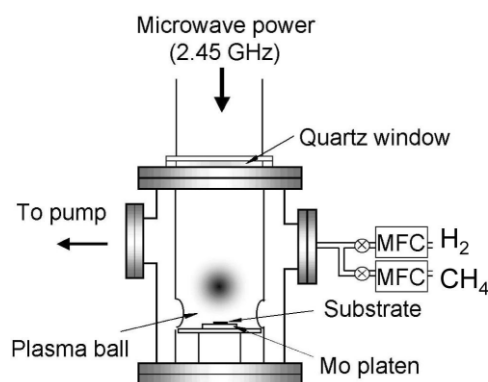


図1 ダイヤモンド薄膜製造装置

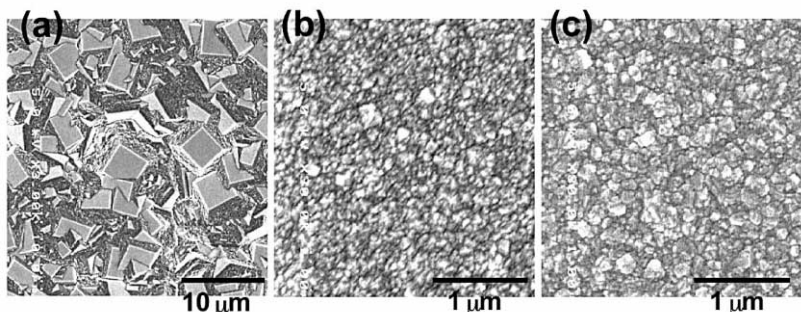


図2 種々のメタン濃度において合成した、ダイヤモンド薄膜の電子顕微鏡写真
(a)2%、(b)10%、(c)30%

した。ダイヤモンド薄膜成長に先がけて、シリコン基板にはダイヤモンドペーストを用いて傷付け処理を施した。ダイヤモンド薄膜形成中は、特に基板加熱は行っていないが、基板上方にプラズマが形成

されると（プラズマボール）、基板温度は750℃程度に上昇する。

図2(a)-(c)に、メタン流量比を、それぞれ、2%、10%、30%と変化させてシリコン基板上に形成したダイヤモンド薄膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。図2(a)に示すように、低メタン濃度で合成した場合には、数ミクロン程度の自形面のはっきりした結晶から成り立っており、典型的なダイヤモンド薄膜となっている。これに対し、10%以上の高メタン濃度で合成した場合には、図2(b)および(c)に示すように、粒径が小さくなり自形面も観察されなくなる。

図3に、メタン濃度を(a)2%、(b)5%、(c)10%、(d)30%と変化させて合成したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトル測定用の励起光源には、波長514.5nmのアルゴンレーザを用いた。(a)では、1332 cm^{-1} のみに鋭いラマンシフトのピークが現れており、典型的な高品質ダイヤモンドのラマンスペクトルを示している。更に、(b)から(c)、(d)へとメタン濃度を増加させていくとともに、1332 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークの強度は減少し、反対に1550 cm^{-1} 付近の非ダイヤモンド成分（グラファイト成分）に起因するブロードなピークの強度が徐々に増加している。特に、(c)および(d)では、1140 cm^{-1} にナノクリスタルダイヤモンドに起因するピークが現れており、メタン濃度10%および30%で合成したものはナノクリスタルダイヤモンドであることが確認できる。

図4は、ダイヤモンドおよびナノクリスタルダイヤモンドからの電界電子放出特性を示している。通常の高品質ダイヤモンドからの電子放出の場合、電子放出開始電界が30V/ μm であったのに対して、ナノクリスタルダイヤモンドの場合には、電子放出開始電界が10V/ μm 以下となり、導電性、電子放出特性に優れていることが確認された。

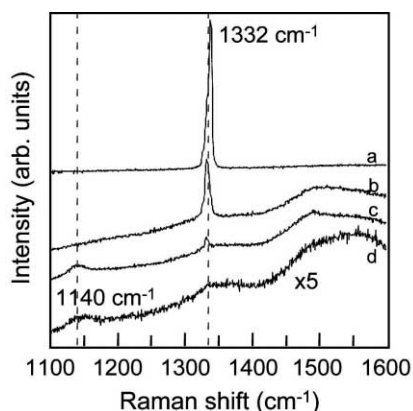


図3 ダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

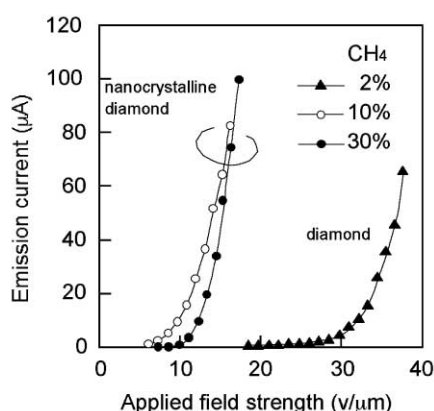


図4 ダイヤモンドおよびナノクリスタルダイヤモンドからの電子放出特性。

3. 電気化学測定

電気化学反応を考える上で、最もよく使われているシステムは3電極法である。また、3電極法を電圧制御する装置として、ポテンシostatが用いられる。

電気化学測定は、図5に示すような3電極法を用いて行った。3電極法は、作用電極、参照電極と補助電極で構成され、これら電極の電位は、ポテンシostatを用いて制御される。作用電極にはダイヤモンド、参照電極にはAg/AgCl参照電極、また補助電極には白金ワイヤーを用いて、電位窓の測定を行った。電解質水溶液として硝酸(HNO_3)0.2モルを用いた。水溶液中の溶存酸素を取り除くため、測定前にArガスを水溶液にくぐらせ電解質溶液を15－20分通気した。今回測定するダイヤモンド電極の場合、電解質溶液にダイヤモンド表面のみ接触するよう、Si基板裏面、側面およびリード線を絶縁性高分子膜エポキシ樹脂で覆った。

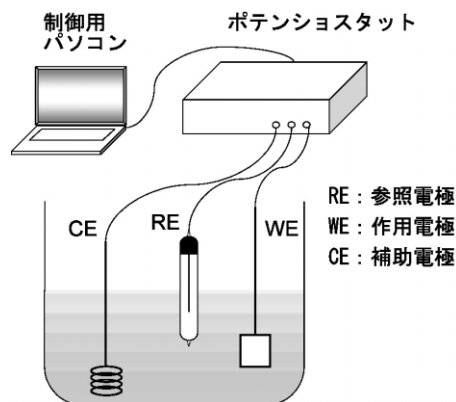


図5 3電極測定装置

図6に0.2モル硝酸(HNO_3)水溶液中のボロン(B)ドーパダイヤモンドのサイクリックボルタモグラフを示す。測定の走査速度は50 mV/sとした。－2V付近で水素の発生が、また3V付近で酸素の発生が確認された。図6から、硝酸溶液0.2モル水溶液中でのBドーパダイヤモンドの電位窓はおおよそ－2.0～2.5V vs. Ag/AgCl、電位窓の範囲約4.5Vであることが分かる。

また、図7には、比較のため、電気化学用電極として使われることが多い白金について、サイクリックボルタモグラフを測定した結果を示す。ダイヤモンド電極と同様に、測定の走査速度は50mV/sとした。白金電極の場合、－1V付近で水素の発生が、また2V付近で酸素の発生が確認された。図7に示すように、白金の電位窓はおおよそ0～1.4V vs.Ag/AgClであり、電位窓範囲は、約1.4V程度であった。これらの測定から、ダイヤモンド電極の方が、白金電極にくらべて3V近く電位窓の範囲が広いことが確認できた。これは、ダイヤモンド電極が、高い過電圧を有する物質に対しても析出（検出）が可能であることを示しており、幅広い金属の析出用・分析用電極として応用可能であることがわかる。

また、図8は、2つの電極の電気二重層容量を比較するために、ダイヤモンド電極と白金

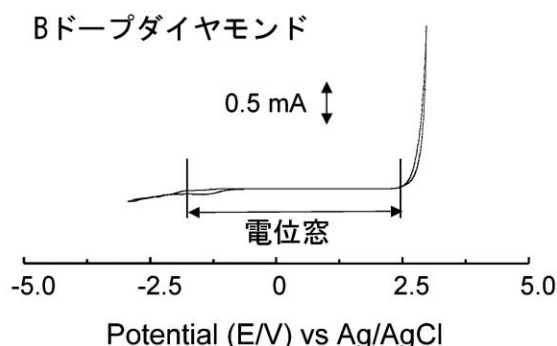


図6 ダイヤモンドのサイクリックボルタモグラフ (硝酸水溶液0.2M)

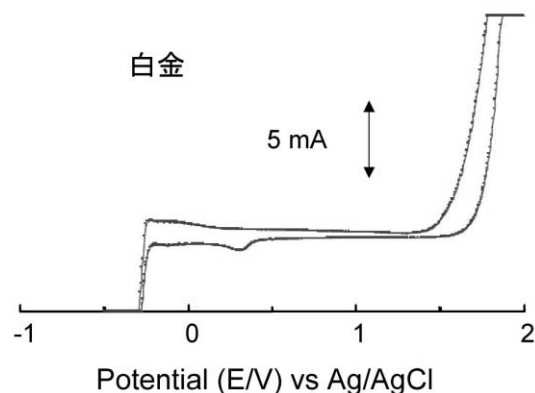


図7 白金のサイクリックボルタモグラフ (硝酸水溶液0.2M)。

電極を用いた場合の0.2モル硝酸水溶液中のサイクリックボルタモグラフ(図6と図7)を同じスケールで描いたものである。2つの電極を用いた場合の充電電流の大きさを比較すると、白金電極を用いた場合に比べてダイヤモンド電極の方が3桁程度小さいことが分かる。つまり、ダイヤモンド電極の電気二重層容量が極めて低いことが確認できる。これは、ダイヤモンド電極を用いた場合に、より微少電流の測定が可能であることを示しており、ダイヤモンド電極の微量分析やバイオセンサへの応用が期待される。

続いて、ダイヤモンド電極と貴金属電極の白金のワイヤー電極を作用電極に用い、金属溶解電解質として、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{HNO}_3)_2$)水溶液を用いて電気分解を行い、ニッケルの析出を試みた。ダイヤモンド電極を用いた場合には、硝酸ニッケル水溶液の分解反応により、ダイヤモンド電極表面にニッケルの析出が確認できた。しかし、白金電極においては、

ニッケルが析出せず、気体の発生がみられた。測定で得られたダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラフを図9に示す。図9はニッケル析出電位付近を拡大したものであり、ニッケル析出開始電位は、図中丸印で示される、 -1.2 V 付近であった。この電位は、ダイヤモンド電極に対しては電位窓の範囲内であるが、白金電極に対しては電位窓の範囲外での反応であったため、白金電極を使用した場合にはニッケルが析出せず、水素が発生したと考えられる。

電位窓の広いダイヤモンド電極が、金属の析出に有効であることが確認された。次に、表面導電性のあるアンドープダイヤモンド(surface conductive diamond: SCD)とBドープダイヤモンドを用いて、塩化ヘキサアンミンルテニウム($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$)のサイクリックボルタモグラフを測定した。電解質溶液として、0.01モル $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ /1モルKClを用い、測定の走査速度は 50 mV/s とした。また、参照電極には、標準甘汞(Hg_2Cl_2)参照電極(standard calomel reference electrode: SCE)を用いた。図10は、0.01モル $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ /1モルKClのサイクリックボルタモグラフを示す。(A)は電気化学実験に未使用の表面導電性ダイヤモンドを初めて電極として使用した場合で、(C)、(D)へと使用を重ねた場合の結果である。また、(B)はBドープダイヤモンドを電極として使用した場合のサイクリックボルタモグラフである。図10(B)に示すように、Bドープダイヤモンドの場合には、ピーク電位がはっきり分離された(ピーク間隔約 200 mV)典型的なサイクリックボルタモグラフが得られ、再現性、安定性は極めて良好であった。これに対して、未使用の表面導電性ダイヤモンドを用いた場合には、図10(A)に示すように、ピーク電位があまり明確でない少しつぶれたサイクリックボルタモグラフとなった(ピーク間隔約 70 mV)。さらに、表面導電性ダイヤモンドの場合、使用を

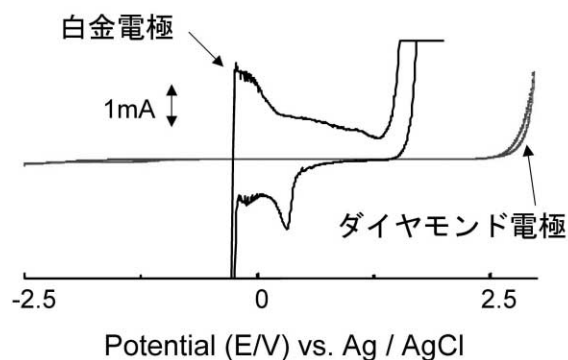


図8 Bダイヤモンド電極と白金電極のサイクリックボルタモグラフ(硝酸水溶液0.2M)

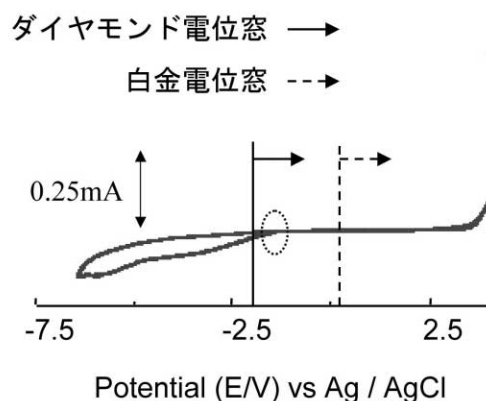


図9 硝酸Ni水溶液を用いた時のダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラフ拡大図。

重ねるにつれてダイヤモンド表面が劣化することにより、サイクリックボルタモグラムも徐々に変化した(図10(C) および(D))。表面導電性ダイヤモンドの場合のサイクリックボルタモグラムは、表面導電性を発現させるための水素化の程度や電極として使用した過去の履歴に大きく影響されることが確認された。また、図10(C)および(D)のサイクリックボルタモグラムは、表面導電性ダイヤモンド電極を電解質から取り出して水素プラズマを用いて表面の水素化を行うことにより、再び図10(A)に戻ることが確認された。

次に、表面導電性ダイヤモンドとBドーパダイヤモンドを作用電極に用い、金属溶解電解質として、硝酸銀(AgNO_3)水溶液を用いて電気分解を行い、銀の析出を試みた。測定の走査速度は50 mV/sとした。また、参照電極には、SCEを用いた。図11(A)および(B)に、それぞれ、表面導電性ダイヤモンドとBドーパダイヤモンドのサイクリックボルタモグラムを示す。図11(A)では、最初の3回のスキャンの結果が示されている。図11(B)に示されるように、Bドーパダイヤモンド電極の場合、ピーク電位がはっきりと分離した、これまでの報告例と同様の典型的なサイクリックボルタモグラムが得られた⁶⁾。これに対して、表面導電性ダイヤモンド電極の場合、図11(A)に示すように、スキャンを繰り返すにつれボルタモグラムは変化した。これは、ダイヤモンド表面の導電性が変化し、電極としての性能が劣化したことによる。

図12は、表面導電性ダイヤモンド電極を用いて、硝酸銀(AgNO_3)水溶液の電気分解を行った後の表面導電性ダイヤモンド電極表面の走査型電子顕微鏡写真である。図から、銀の析出が確認された。

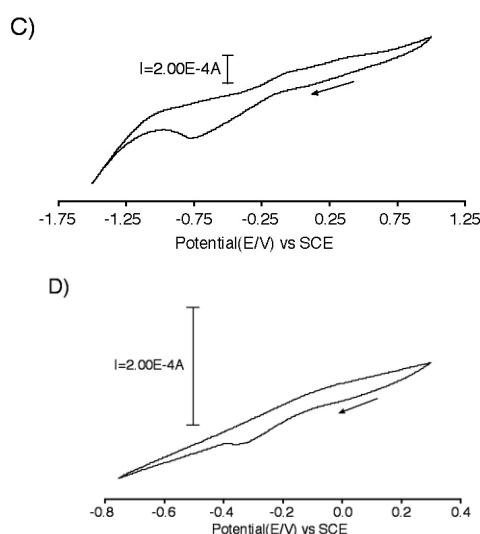
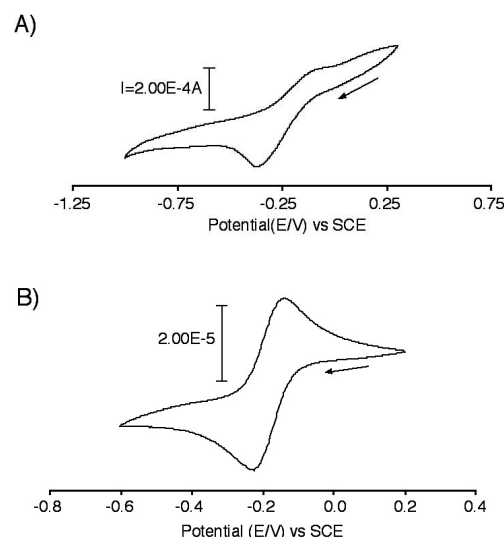


図10 0.01モル $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ /1モル KCl のサイクリックボルタモグラム(A) 未使用SCD、(B) Bドーパダイヤモンド、(C) SCD (数回使用後)、(D) SCD (多数回使用後)

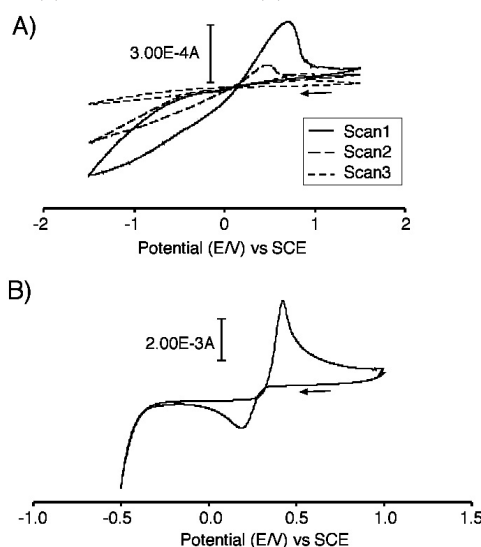


図11 0.1モル AgNO_3 のサイクリックボルタモグラム

4. まとめ

マイクロ波プラズマCVD法を用いて、ダイヤモンドおよびナノクリスタルダイヤモンド薄膜を作製し、製作条件がダイヤモンドの結晶性、電気特性に与える影響を明らかにした。ポロンドープダイヤモンド電極の電位窓や電気二重層容量を測定し、白金電極と比較することにより、電気分解や電気化学微量分析において、ポロンドープダイヤモンド電極が有用であることを示した。表面導電性ダイヤモンドとポロンドープダイヤモンドを比較し、表面導電性ダイヤモンドの場合のサイクリックボルタモグラムは、表面導電性を発現させるための水素化の程度や電極として使用した過去の履歴に大きく影響されることが確認された。

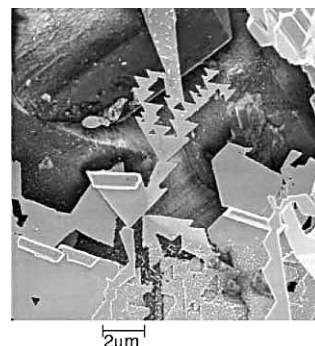


図12 導電性ダイヤモンド電極表面に析出した銀の電子顕微鏡写真

謝辞

最後に、この研究は財団法人日比科学技術振興財団の助成を受けて行われたものであり、財団の関係各位に心より感謝いたします。本研究を遂行するにあたり、オックスフォード大学 J.S.Foord 教授にご協力をいただいた。この研究の一部は、名城大学平成15年度卒業研究生木村美幸さんともに行いました。

参考文献

- 1) M.C. Granger, J. S. Xu, J.W. Strojek, G.M. Swain, Anal. Chim. Acta 397 (1999) 145.
- 2) J.C. Angus, H.B. Martin, U. Landau, Y.E. Evstefeeva, B. Miller, N. Vinokur, New Diam. Front. Carbon Technol. 9 (1999) 175.
- 3) Yu.V. Pleskov in R. Alkire (Ed.), Advances in Electrochemical Science and Engineering, 2003, Wiley (New York).
- 4) J.S. Foord, C.H. Lau, M. Hiramatsu, R.B. Jackman, C.E. Nebel, P. Bergonzo, Diam. Rel. Mater. 11 (2002) 856.
- 5) M. Hiramatsu, C.H. Lau, A. Bennett, J.S. Foord, Thin Solid Films 407 (2002) 18.
- 6) A.J. Saterlay, F. Marken, J.S. Foord, R.G. Compton, Talanta 53 (2000) 403.