

物理気相成長型ナノ微結晶ダイヤモンド／アモルファス炭素複合膜を 電解処理用電極とした *p*-ニトロフェノールの完全分解

藤本 大輔*、井上 雄太、原 武嗣

有明工業高等専門学校 創造工学科 (〒836-8585 福岡県大牟田市東萩尾町 150)

*fujimoto@ariake-nct.ac.jp

Complete Decomposition of *p*-Nitrophenol by Electrolytic Treatment Using Physical Vapor Deposition-Type Nanocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Film

Daisuke FUJIMOTO*, Yuta INOUE and Takeshi HARA

Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Ariake College

(150, Higashihagiomachi, Omuta, Fukuoka 836-8585, Japan)

(Received April 3, 2020; Accepted June 26, 2020)

Abstract

p-Nitrophenol (PNP), which is a persistent compound, was decomposed via batch-type electrolytic treatment by nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite film (NCD/a-C) prepared by coaxial arc plasma deposition (CAPD). Furthermore, it was confirmed that the current density in the electrolytic treatment affected the decomposition performance of PNP, and PNP could be completely decomposed by long-lasting electrolytic treatment.

Key words: Nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite film, Coaxial arc plasma deposition, Electrolytic treatment, *p*-Nitrophenol

1 結論

電解法とは無機性および有機性電解質を含む廃水に外部から電気エネルギーを与え、電気分解反応により廃水を処理する技術である。電解法はエネルギー源として電流を使用するため、化学薬剤の消費が少ない、処理条件の調節は電流・電圧などによって制御しやすい、処理時間は短時間で済む、といった多くの長所を持つ[1]。電解処理能は

主に電極に依存し、その開発がさかんに行われている[2, 3]。

ホウ素をドーブしたダイヤモンド電極は電位窓が広くバックグラウンド電流が小さいなどの優れた電気化学的な特性を示す。典型的なダイヤモンド電極とその他の電極のサイクリックボルタモグラムの Fig. 1 に示す[4]。電位窓とは支持電解質や溶媒が電子の授受をしない電位の範囲であり、この範囲であれば注目している化学種の酸化還元

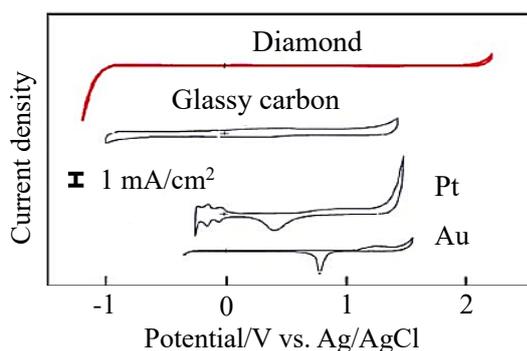


Fig. 1 Cyclic voltammogram of diamond, Glassy Carbon, Au and Pt electrodes.[4]

反応を観察できる[5]。化学的蒸着（CVD）法により作製された多結晶ダイヤモンド（PCD）膜は、広い電位窓を利用した有機物含有廃水の電解処理用の電極として研究が行われている[6]。また、バックグラウンド電流とは電極表面にある電気二重層の充電電流のことであり、このバックグラウンド電流が小さいことを利用して化学センサー用の電極としても研究が行われている[5, 7]。

ダイヤモンド電極は結晶の大きさや面方位の違いによりいくつかの種類に分類される[8]。それらのダイヤモンド電極の多くは熱フィラメント法やマイクロ波プラズマ法などのCVD法によって作製されている[4, 8]。しかしながら、一般的なCVD法によるダイヤモンド膜成長は、(i) 基板温度を800℃以上の高温にしなくてはならない、(ii) ダイヤモンド核形成のために基板の前処理が必要、(iii) ダイヤモンド成長や導電性付与には反応ガスが必要、(iv) ダイヤモンド膜作製に長時間を有する等の課題点も見られる。

そこで我々は同軸型アークプラズマ蒸着（CAPD）法により作製されたナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファス炭素複合（NCD/a-C）膜に注目している。CAPD法は、物理的蒸着（PVD）法の中でも比較的新しい成膜法である。本手法では、反応ガスを使用せずに、NCD/a-C膜の室温成長が可能であることが報告されている [9,10]。近年では、硬質皮膜材や電子デバイス材料への適用を目的とした研究も行われている[10, 11]。一方、電気化学分野への適用を検討した例は本研究以外の報告例はない。これまでの研究により、CAPD法によりホウ素（B）を添加して作製し

たNCD/a-C膜がダイヤモンド膜に酷似した電気化学基礎特性を有し、難分解性有機化合物の一つである*p*-ニトロフェノールの分解に有効であることを解明した[12, 13]。PNPは生物毒性が強く活性汚泥法などの生物分解を用いることが困難である。また、化学的安定性が高く、化学分解も難しい。本研究では、CAPD法により作製したB添加NCD/a-C膜を電解処理用電極に適用し、分解実験における電流密度とPNPの分解性能の関係性について検討した。さらに、長時間の分解実験を行うことで、PNPの完全分解を試みた。

2 実験方法

2.1 B添加NCD/a-C膜の作製

B添加NCD/a-C膜を作製する際に使用した装置の概略図をFig. 2に示す。本手法のプラズマ源であるアークプラズマ銃は、円柱状カソードの外周に円筒状アノードを配置した構造となっている。コンデンサに充電された電荷をカソード電極に放電し、膜材料となるカソードをプラズマ化して基板上に蒸着する手法である[14]。

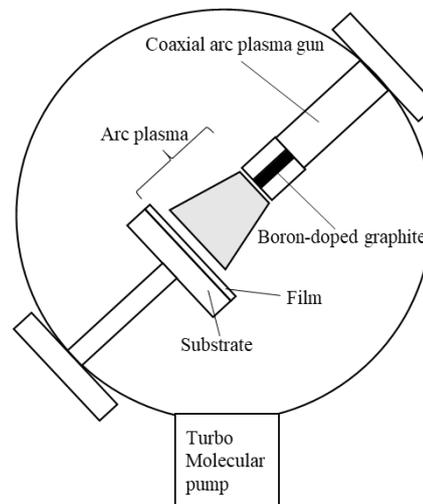


Fig. 2 Schematic of the film deposition apparatus

本手法により、膜厚約1.4 μmのB添加NCD/a-C膜を、低抵抗*p*型シリコン（Si）上に作製した。装置内はターボ分子ポンプにより3.0×10⁻⁶ Torr以下まで排気した。カソード材料には、ホウ素ドーパ率が元素数比で5%の高純度グラファイトを使用した。アークプラズマの繰り返し周波数

は 5 Hz、放電回数は 2000 回とした。基板への熱付与は行わずに成膜した。

2.2 電解実験

電解実験の装置図を Fig. 3 に示す。電解装置は反応面積 79 mm²、電極間距離 5 mm のものを用いて上向流とした。電極は陽極に B 添加 NCD/a-C 膜、PCD および Pt 電極、陰極にステンレス (SUS317L) 電極を用いた。溶液には電解質として硫酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社 試薬特級) を 0.20 mol/L に調製した 100 mg-TOC/L の PNP (和光純薬工業株式会社 試薬特級) 溶液を 25 mL 用い、流量 0.60 L/h で回分式電解を行った。電流密度は 0.5×10^{-4} 、 1.0×10^{-4} 、 1.5×10^{-4} A/mm² に設定し、電解実験全体で与える電気量がそれぞれ等しくなるように 2、3、6 時間電解実験を行った。サンプルは一定時間ごとに 5.0 mL 採取し、分析を行った。

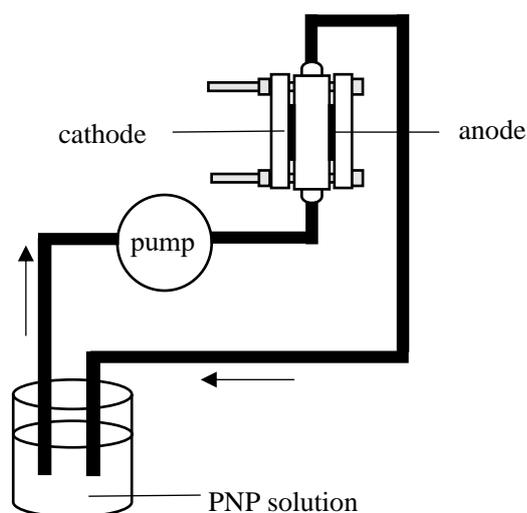


Fig. 3 Experimental apparatus of electrolysis

次に PNP の完全除去の可否を確かめるため、溶液の PNP 濃度を 50 mg-TOC/L に調製し、電流密度 0.5×10^{-4} A/mm² で B 添加 NCD/a-C 膜による長時間の電解処理を行った。その他の条件はこれまでの電解処理と同様とした。この際、膜剥離の影響を無くすため 4 時間ごとに新しい B 添加 NCD/a-C 膜に交換した。サンプルは 1 mL 採取し、分析を行った。

2.3 分析方法

2.3.1 CV 測定

株式会社イーシーフロンティア製のポテンショスタットアナライザー (ECstat-100) を用いて電解実験の前後で B 添加 NCD/a-C 膜の CV 測定を行った。CV 測定は開始電位を 316 mV とし、-1000~2000 mV の範囲を掃引速度 50.0 mV/s の条件で行った。この際、電解質として 1.0 mol/L の硫酸 (和光純薬工業株式会社 試薬特級)、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 電極を用いた。

また、B 添加 NCD/a-C 膜による PNP の電解挙動を観察するため、電解質として同濃度の硫酸ナトリウムを含む、濃度の異なる PNP 溶液の CV 測定も行った。

2.3.2 UV-vis 吸収スペクトル測定

島津製作所製の UV-vis 分光光度計 (UV-2550) を用いて吸光度測定を行った。吸光度測定では 0.10 mol/L 炭酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社 試薬特級) 溶液と炭酸水素ナトリウム (和光純薬工業株式会社 試薬特級) 溶液を混合して pH を 9.8 に調製した炭酸塩緩衝液 10 mL に、採取したサンプルを 1.0 mL 加え、PNP の最大吸収波長 400 nm の吸光度を測定した。

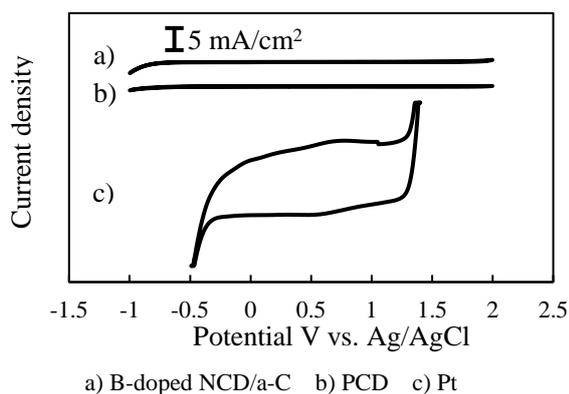
2.3.3 全有機炭素 (TOC) 測定

島津製作所製の全有機炭素計 (TOC-VCSN) を用いて不揮発性有機炭素法により TOC 測定を行った。採取したサンプルをイオン交換水で 2 倍に希釈し、注入量 0.050 mL、酸添加率 1.5 vol%、通気時間 1.5 min の条件で 2 または 3 回測定を行った。

3 結果および考察

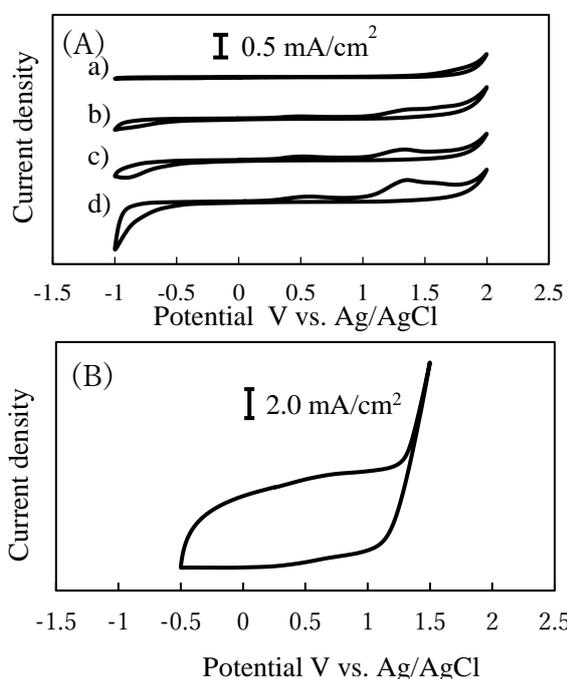
3.1 B 添加 NCD/a-C 膜の電気化学的特性

B 添加 NCD/a-C 膜、PCD および Pt 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4 に示す。Pt 電極と比較すると B 添加 NCD/a-C 膜は広い電位窓を持ちバックグラウンド電流も小さい。また CV 曲線の形状は PCD 電極のものに近く、作製した NCD/a-C 膜が PCD 電極と同程度の優れた電気化学的な性質を有する [12,13]。本研究ではこのような CV 曲線を示す B 添加 NCD/a-C 膜を用いて電解実験を行うこととする。



a) B-doped NCD/a-C b) PCD c) Pt
Fig. 4 CV curves of NCD/a-C, PCD and Pt electrodes

次に B 添加 NCD/a-C 膜による PNP 溶液電解処理中の PNP の電解挙動を観察するため、濃度の異なる PNP 溶液の CV 測定を行った。その結果を Fig. 5(A)に示す。このとき a)の溶液は電解質として 0.20 mol/L の Na_2SO_4 のみを含み、b)-d)は電解質に加えて PNP も含んでいる。b)-d)の溶液では約 1.36 V 付近にピークが見られるが、PNP を含ま



a) Electrolyte sol. b) 0.50 mmol/L PNP sol.
c) 1.39 mmol/L PNP sol. d) 3.0 mmol/L PNP sol.

Fig. 5 CV curves in each PNP solution and Na_2SO_4 solution by (A) B-doped NCD/a-C film and (B) Pt electrodes

ない電解質のみからなる a)の溶液では見られなかった。また、PNP の濃度の増加とともにこのピークは増大した。このことよりこのピークは PNP 由来の酸化ピークであると考えられ、B 添加 NCD/a-C 膜の表面では PNP の直接酸化が起こっていると推測できる。さらに、同様の測定を Pt 電極により行った結果を Fig. 5(B)に示す。Pt 電極ではこのようなピークは水の電気分解によるピークと重なるため、観察できなかった。

3.2 PNP の電解処理能

それぞれの電流密度で電解実験を行い採取したサンプルの UV-vis 吸収スペクトルの減少率を Fig. 6 に、TOC の除去率を Fig. 7 に示す。B 添加 NCD/a-C 膜により電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/mm}^2$ で 2 時間電解処理を行うと UV-vis 吸収スペクトルの減少率は約 35%、TOC の除去率は約 16%を示した。それに対して電流密度 $0.5 \times 10^{-4} \text{ A/mm}^2$ で 6 時間電解処理を行うと UV-vis 吸収スペクトルの減少率は約 51%、TOC の除去率は約 32%を示し、同じ電気量を与えたにもかかわらず電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/mm}^2$ のときよりも高い結果となった。電流密度が高いと膜に大きな電位がかかり、水の電気分解などの PNP の分解以外の反応に用いられる電子の割合が増えると考えられ、低い電流密度ではその割合が少なくなり、効率よく PNP の電解処理が行えた。この傾向は PCD 電極でも同様に観察された。

Pt 電極では UV-vis 吸収スペクトルの減少率は約 11%、TOC の除去率は約 0%を示した。Fig. 5(B)に示すように Pt 電極は電位窓が狭く水の電気分解が起こりやすいため、PNP の直接酸化や電解質、溶媒の酸化が起こりにくいと考えられる。これらのことが Pt 電極における PNP の電解処理能の低さの原因であると考えられる。また、Pt 電極では UV-vis 吸収スペクトルはわずかに減少したが、TOC の除去率はほぼ 0%であることから、Pt 電極では PNP の構造の分解は起こるが、 CO_2 まで酸化することはかなり困難であることがわかる。

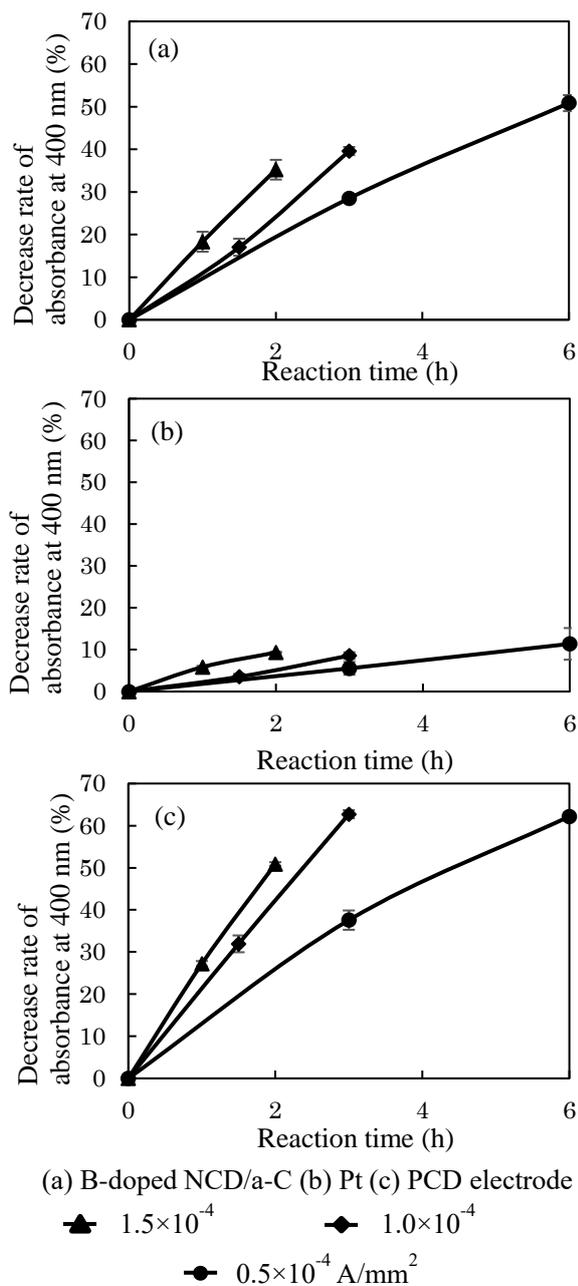


Fig. 6 Decrease rate of absorbance at 400 nm in the electrolysis at each current density

B 添加 NCD/a-C 膜を PCD 電極と比較すると UV-vis 吸収スペクトルの減少率と TOC の除去率が低い。これは Fig. 4 に示すように B 添加 NCD/a-C 膜の電位窓が PCD 電極のものよりもわずかに狭いためであると考えられる。

最後に、B 添加 NCD/a-C 膜を用いて PNP の長時間電解処理を行った際の UV-vis 吸収スペクトルの変化の様子を Fig. 8 に示す。吸収スペクトルは時間の経過とともに徐々に

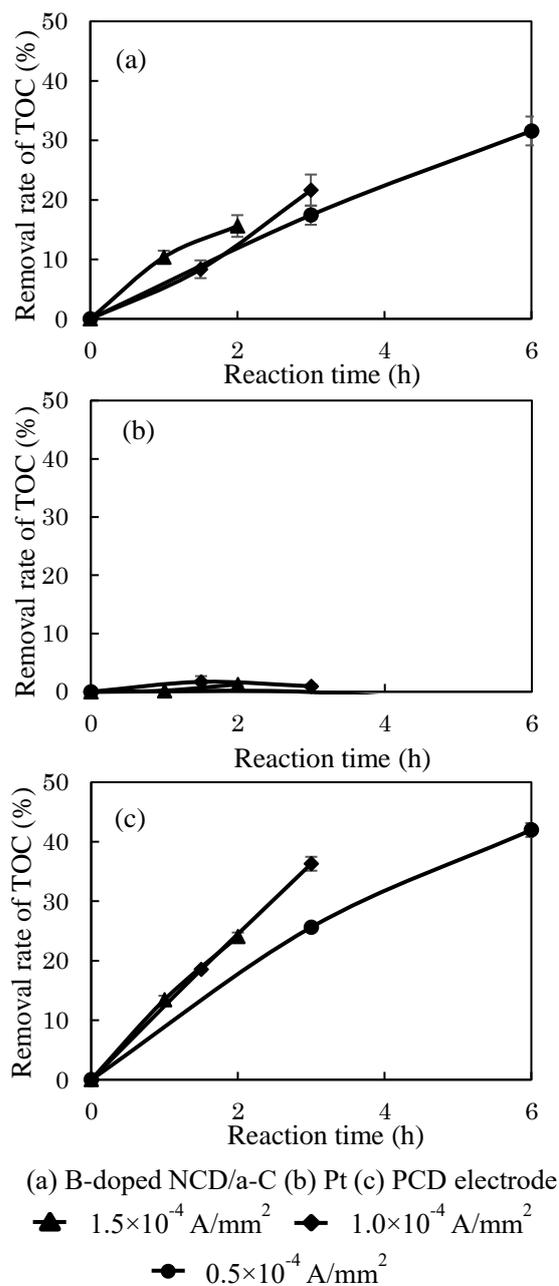


Fig. 7 Removal rate of TOC in the electrolysis at each current density

に減少し、12 時間電解処理を続けると吸収スペクトルは観察できなくなった。よって今回の実験の条件で PNP を電解処理すると約 12 時間で PNP を完全に分解できた。このような結果は PCD 電極を用いて同様の電解処理を行った時にも確認できた。ただし 12 時間電解実験後の TOC 除去率は約 57%であり、実験系内から有機物を完全に除去するためにはさらに長時間電解処理を行う必要がある。

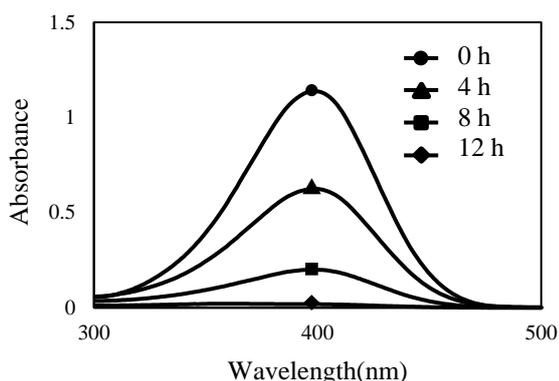


Fig. 8 Change of absorbance in the electrolysis at current density $0.5 \times 10^{-4} \text{ A/mm}^2$ by B-doped NCD/a-C film

4 結論

CAPD 法によって作製した B 添加 NCD/a-C 膜は、膜表面において PNP の直接酸化が起こっていることがわかった。NCD/a-C 膜により電流密度 $0.5 \times 10^{-4} \text{ A/mm}^2$ で 6 時間電解処理を行うと UV-vis 吸収スペクトルの減少率は約 51%、TOC の除去率は約 32%を示した。また、NCD/a-C 膜を用いて長時間電解処理を行うと、溶液中の PNP 自体をほぼ完全に分解できた。

5 引用文献

[1] 社団法人日本工業用水協会、水処理実験法、コロナ社、pp. 163, 171-172 (1973)

[2] 平良直秀、村上幸夫、山根昌隆、脇田慎一、竹田さほり、城間純、東国茂、竹中啓泰、固体高分子電解質を用いた電解法による染料含有着色水の脱色処理—オレンジIIの電解処理—、水環境学会誌 第21巻 第1号、pp. 47-50 (1998)

[3] 杉崎健司、岩田照史、竹内雍：湖沼水中の難分解性有機物の電解酸化処理、水環境学会誌 第22巻 第11号、pp. 938-941 (1999)

[4] 栄長泰明：ダイヤモンド電極、共立出版株式会社 pp. 15-17 (2015)

[5] 村田誠四郎：電気化学測定マニュアル 基礎編、丸善株式会社、pp. 22, 43 (2002)

[6] E. V. dos Santos, C. Saez, C. A. Martinez-Huitle, P. Canizares and M. A. Rodrigo, Removal of oxyfluorfen from

ex-situ soil washing fluids using electrolysis with diamond anode, Journal of Environmental Management 171, pp.260-266 (2016)

[7] 栄長泰明：ダイヤモンド電極を用いた電気化学センサー、表面科学 Vol. 29、pp. 164-172(2008)

[8] P. W. May, W. J. Ludlow, M. Hannaway, P. J. Heard, J. A. Smith, K. N. Rosser, Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, Diamond & Related Materials 17, pp.105-117 (2008)

[9] Takeshi Hara, Yoshihiro Nojiri, Kenji Hanada and Tsuyoshi Yoshitake, Detection Methods of Diamond Diffraction Peaks in Ultrananocrystalline diamond / Amorphous Carbon Composite Films by X-ray Diffraction Measurement with Semiconductor Counter Detector, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 54, No. 10, pp.1080021-1080023 (2015)

[10] H. Naragino, M. Egiza, A. Tominaga, K. Murasawa, H. Gonda, M. Sakurai, T. Yoshitake, Room-temperature hard coating of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition, Jpn J. Appl. Phys., Vol. 55, No. 3, pp. 0303021-0303024 (2016)

[11] A. Zkria, H. Gima, M. Shaban, T. Yoshitake, Electrical characteristics of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by coaxial arc plasma deposition, Appl. Phys. Express, Vol. 8, pp. 0951011-0951013 (2015)

[12] 原武嗣、大西雅也、藤本大輔、吉武剛：同軸型アークプラズマ蒸着法により作製したホウ素添加超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファス炭素混相膜の電気化学特性、産業応用工学会論文誌、Vol. 4、No.1、pp. 31-32 (2016)

[13] Takeshi Hara, Masaya Onishi, Takumi Takenaga, Masumi Ogishima, Daisuke Fujimoto, Tsuyoshi Yoshitake: Characteristics of electrochemical electrodes containing composite films of boron doped nanocrystalline diamond and amorphous carbon prepared using a coaxial arc plasma deposition method, Journal of the Institute of Industrial Applications Engineers 7 (3) pp. 99 - 105 (2019)

[14] 松浦昌志、五十嵐拓也、山本鉄郎、手束展規、杉本論：アークプラズマ蒸着法による複合磁性ナノ粒子の作製、粉体および粉末冶金、64巻、7号、pp. 364-371 (2017)