

水を磨くダイヤモンド —ダイヤモンド電極の廃水処理性能について—

芹川 正 浩* 佐々木 賢 一* 千 田 祐 司**

Water Polishing by Diamonds - Performance of Diamond Electrodes for Wastewater Treatment -

by Masahiro SERIKAWA, Kenichi SASAKI, & Yuji SENDA

CVD-made conductive diamond electrode exhibit outstanding stability compared to the noble metal electrodes in wastewater treatment as well as high COD removal efficiency. Stable diamond electrode with size enough for industrial use has been developed. Results of a field test carried out using a pilot plant equipped with a diamond electrode stack indicated stable operation. Current trends in diamond electrode technology for wastewater treatment is discussed in this paper.

Keywords: Diamond electrode, Wastewater treatment, Electrode stability

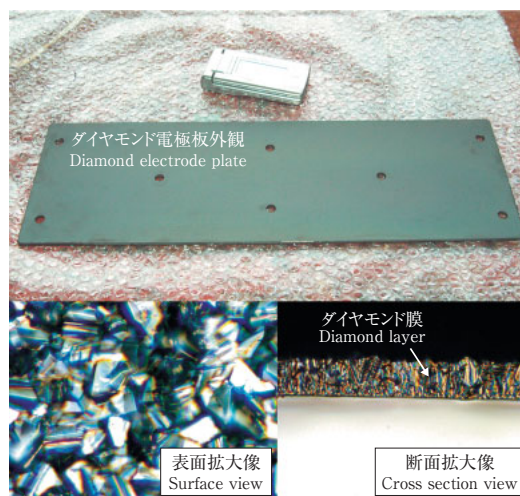
1. はじめに

ダイヤモンドは地球上で最も硬い物質のひとつであり、研磨剤として用いると金属、合金などの表面を美しい光沢面に仕上げることができる。本稿は、磨く原理は異なるがダイヤモンドを電極として用い、産業廃水などの汚れた水をきれいな水に磨き上げることが可能な電解反応技術とその開発状況、特にダイヤモンド電極の課題とされた電極劣化現象への対応策について紹介する。

2. 水が浄化される原理

2-1 ダイヤモンド材料

天然のダイヤモンドは sp^3 構造の炭素で構成されており、原子間が強力な共有結合で固定され、自由に動ける伝導電子がないため、電気絶縁体である。なお、炭素は周期表を見るとシリコンと同じ第IV族の原子であり、ドーパント（不純物）を添加すると原子間構造に欠陥ができ、伝導電子がダイヤモンド結晶に発生する。第III族原子であるボロンをドーパントとして添加するとp型半導体材料となり、ボロンの添加量でダイヤモンドの電気



09-64 01/223

写真1 導電性ダイヤモンド薄膜がコーティングされた電極
Photo 1 Conductive diamond coated electrodes

伝導度を任意に調節することができる。

本稿で水を浄化するのに用いるダイヤモンドは、この導電性ダイヤモンドをホットフィラメントCVD法で金属板表面に薄膜状にコーティングした電極である。外観は、写真1に示したように黒い金属板に見えるが、マイクロスコープ、電子顕微鏡等で観察すると多結晶のダイヤモンド膜が電極表面に確認できる。

2-2 電解反応

電極反応でよく知られているのが陽極では酸素、陰極

* (株)荏原総合研究所 化学研究室
* 環境事業カンパニー 装置開発グループ

第11回日本水環境学会シンポジウム講演集, pg.196-197
平成20年9月17日～18日発表 (一部加筆修正)

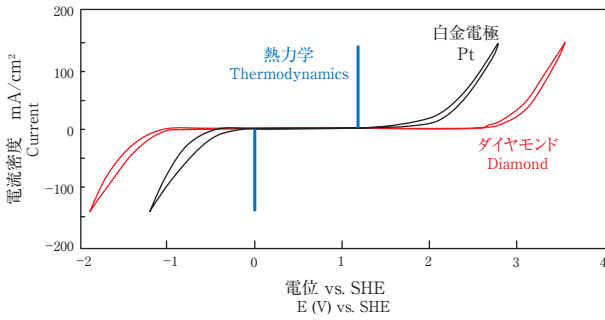


図1 ダイヤモンド電極の熱力学の窓
Fig. 1 Thermodynamics windows of diamond electrode

では水素が発生する水の電気分解である。熱力学から水の電気分解によって酸素が発生する電位は1.2 Vと決まっている。ダイヤモンド電極の場合、酸素が発生する電位(酸素発生過電圧)は、白金より更に高く、約2.8 Vとなる。広い熱力学の窓(酸素発生と水素発生の電位差)を有するのが特徴(図1)であり、酸素と水素を発生しにくい電極である。酸素が発生し難いため、水の電気分解以外の電解反応がダイヤモンド電極では進行しやすくなる。ダイヤモンド電極の表面で進行が確認されている各

表1 ダイヤモンド電極で進行する陽極反応
Table 1 Anodic reaction susceptible to diamond electrodes

| 酸化剤種 Oxidant species | 電解反応 Reaction | 電位/V E ⁰ /V |
|----------------------------|--|---------------------------|
| OHラジカル OH radicals | $H_2O \rightarrow OH \cdot + e^- + H^+$ | 2.80 |
| 鉄酸イオン Ferrate | $Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$ | 2.20 |
| 過硫酸 Peroxydisulfate | $2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ | 2.12 |
| 過りん酸 Peroxydiphosphate | $2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2e^-$ | 2.07 |
| オゾン Ozone | $3H_2O \rightarrow O_3 + 6e^- + 6H^+$ | 2.07 |
| 銀(II) Silver(II) | $Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e^-$ | 1.98 |
| 過炭酸 Peroxy carbonate | $2HCO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ | 1.80 |
| 過酸化水素 Hydrogen peroxide | $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ | 1.78 |
| セリウム(IV) Cerium(IV) | $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ | 1.71 |
| 過ヨウ素酸 Periodate | $IO_3^- + H_2O \rightarrow IO_4^- + 2H^+ + 2e^-$ | 1.60 |
| 過マンガン酸 Permanganate | $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ | 1.51 |
| 次亜塩素酸 Hypochlorous acid | $Cl^- + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + 2e^-$ | 1.50 |

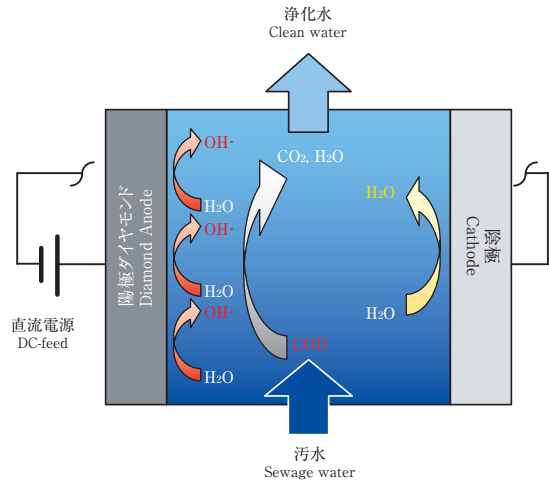
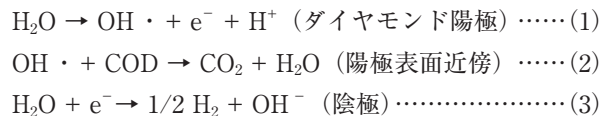


図2 汚水がダイヤモンド電極で浄化される反応
Fig. 2 Reaction during wastewater polishing using diamond electrodes

種陽極反応とその生成物種を表1に示す。いずれも強力な酸化剤であり、この中でも水から発生するOHラジカルは極めて強力な酸化力をもっている。OHラジカルは活性酸素の一種であり、医学分野では人体細胞の老化現象の原因となるため、悪玉扱いされている。しかし、本稿の水の浄化では主役であり、活性酸素は必ずしも悪い面だけをもっているわけではない。ダイヤモンド陽極で発生したOHラジカルが水に含まれるCOD(化学的酸素要求量、水中汚濁物質量の指標)成分を炭酸ガスと水までに分解して汚水を浄化する(図2)。ここで発生したOHラジカルは寿命が短く、ダイヤモンド電極の表面近傍にしか存在しないため、環境中に排出されることはない。対極(陰極)では、水素発生の反応が進行する。



また、同じくOHラジカルを発生するフェントン反応(薬品でOHラジカルを発生させる反応)と比較するとダイヤモンド電極反応の方が優れたCOD除去性能を示すことが多い。水に含まれている無機イオンの種類と量にもよるが、ダイヤモンド電極の反応場ではOHラジカルのみではなく、表1で示した過硫酸、過酸化水素、オゾンなどの各種酸化剤が同時に生成している可能性があり、これらの酸化剤が複合的に作用し、廃水から効率的にCOD成分を分解していると考えられている。

2-3 装置

ダイヤモンド電極が搭載された廃水処理装置の外観を写真2に示す。本装置は電極面積2 m²、COD処理能力



09-64 02/223

写真2 ダイヤモンド電極を搭載した廃水処理装置
Photo 2 Wastewater treatment system using diamond electrodes

約7 kg-COD_{Cr}/d (約0.5 m³/d) のパイロット装置である。反応部では、ダイヤモンド電極板がスノコ状に並列された間に廃水が通水され、水が浄化される。基本的には薬品を使用せずに反応剤として電子のみを用いる。すなわち、ダイヤモンドの電極板に直流を通電するとOHラジカルが発生し、廃水に含まれている有機物等のCOD成分が分解される。反応の制御は投入する電子の量、すなわち電流で調節ができ、当然ながら始動/停止も容易である。本システムはシーケンス制御により、全自動で循環バッチ式の半連続運転が可能な設計となっている。

3. 浄化性能

3-1 COD及び色度除去性能

ダイヤモンド電極を用いて各種産業廃水を浄化した例を写真3に示す。左が浄化前、右が浄化後の廃水外観である。ダイヤモンド電極処理でパルプ工場廃液、めっき廃液、し尿生物処理水の濃縮液、インク廃水、化学工場廃水などからCOD及び色度をほぼ完全に除去できる。

また、廃水性状が後述するダイヤモンド電極での処理

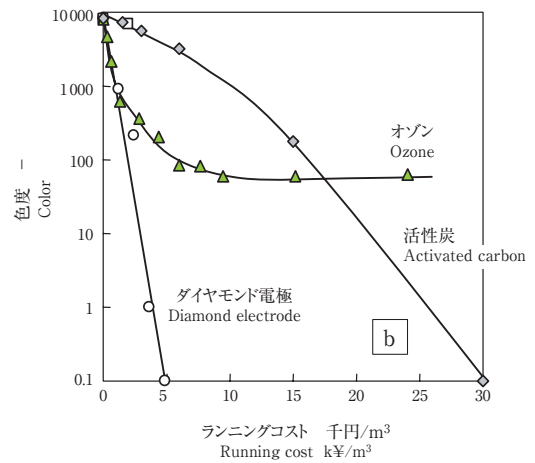
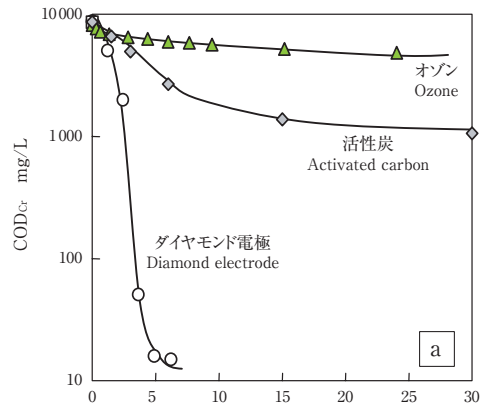


図3 ダイヤモンド電極、活性炭、オゾンとのランニングコスト比較例
Fig. 3 A typical running cost comparison among diamond electrode, ozone and activated carbon processes

に適した範囲に入っている場合には、他の物理化学的方法と比較しても安価なランニングコストでCOD、色度を除去することが可能である。

初期COD_{Cr}10000 mg/Lの廃水をダイヤモンド電極、活性炭、オゾンで処理した場合のランニングコスト比較例を図3に示す。コスト試算条件として電気代12円/kWh、

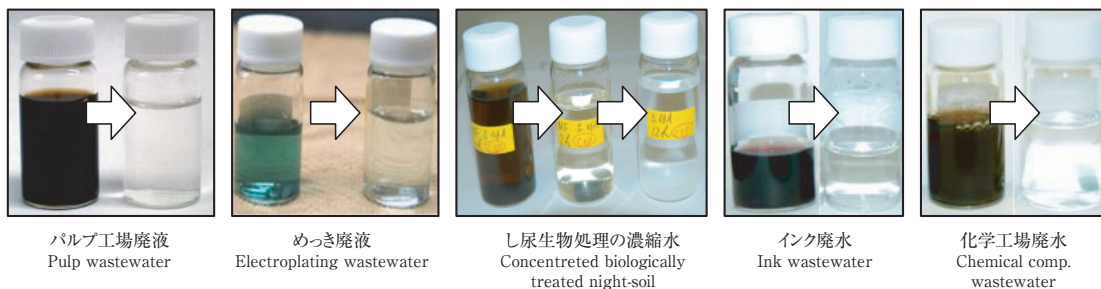


写真3 ダイヤモンド電極での各種産業廃水処理例
Photo 3 Examples of wastewater treated using diamond electrodes

09-64 03/223

オゾン発生電力量 28 kWh/kg-O₃、活性炭コスト 300円/kg-ACを用い、横軸にランニングコスト、縦軸にCOD濃度(図3a)及び色度(図3b)を示した。活性炭、オゾンでコストをかけても除去困難な難分解性のCOD及び色度成分がダイヤモンド電極で容易に除去できることが明らかである。また、このような難分解性の産業廃水の処理には、重油などと噴霧燃焼させながら廃水を「燃やす」燃焼処理方法がある。初期COD_{Cr}14000 mg/Lの廃水をダイヤモンド電極処理と廃水燃焼処理した場合のランニングコスト及びCO₂排出量を試算した例を表2に示す。燃焼法に対して約50%のCO₂削減効果があり、かつ安価に廃水を処理することが可能である。

このように物理化学的処理方法の中では、ダイヤモンド電極は比較的安価にCOD、色度を除去する技術として位置づけることができる。

3-2 COD除去の消費電力量

ダイヤモンド電極処理でCODを除去する場合、電極で消費する電力量がランニングコストの大半を占める。約50種類の異なった廃水を用いてダイヤモンド電極処理の実験を行い、COD除去率98%に必要な電力量及び電氣量を図4、5、6に示す。

各種廃水 1 m³のダイヤモンド電極処理に必要な電力

表2 ダイヤモンド電極と廃水燃焼のランニングコスト及びCO₂排出量比較例

Table 2 CO₂ emission and cost comparison between diamond electrode process and wastewater incineration

| 試算条件 Calculation criteria | ダイヤモンド電極 Diamond electrode | 廃水燃焼 (800℃) Wastewater incineration | |
|---|---|---|---|
| | 廃水のCOD _{Cr} Wastewater (ww) COD _{Cr} | 14000 mg/L | 14000 mg/L |
| 処理エネルギー源 Treatment power source | 電気 Electrical power | A重油 Heavy oil (A type) | |
| CO ₂ 排出係数 CO ₂ emission rate | 0.55 kg-CO ₂ /kWh | 271 kg-CO ₂ /(L-燃料) | |
| 単価 Unit cost | 12円/kWh ¥12/kWh | 84.4円/(L-燃料) ¥84.4/(L-fuel) | |
| 必要エネルギー量 Required power | 420 kWh/(m ³ 廃水) 420 kWh/(m ³ -ww) | 173 L-燃料/(m ³ 廃水) 173 L-fuel/(m ³ -ww) | |
| ランニングコスト Running cost | 5040円/(m ³ 廃水) ¥5040/(m ³ -ww) | 14600円/(m ³ 廃水) ¥14600/(m ³ -ww) | |
| 試算結果 Calculation results | 廃水からのCO ₂ 排出量 CO ₂ from the wastewater | 15 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 15 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) | 15 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 15 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) |
| | エネルギー源のCO ₂ 排出量 CO ₂ from the power source | 231 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 231 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) | 469 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 469 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) |
| | 合計CO ₂ 排出量 Total CO ₂ emission | 246 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 246 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) | 484 kg-CO ₂ /(m ³ 廃水) 484 kg-CO ₂ /(m ³ -ww) |

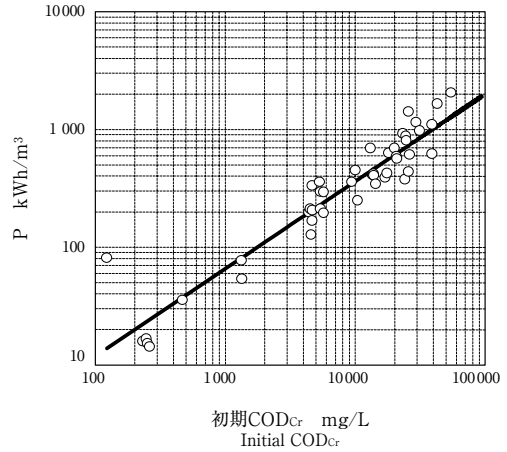


図4 ダイヤモンド電極処理での消費電力量 (1)

Fig. 4 Electrical power consumption of diamond electrode process (1)

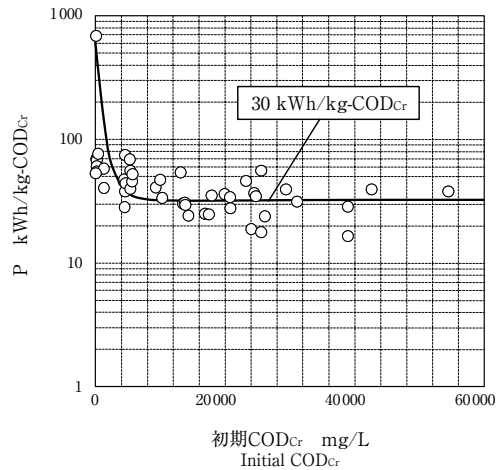


図5 ダイヤモンド電極処理での消費電力量 (2)

Fig. 5 Electrical power consumption of diamond electrode process (2)

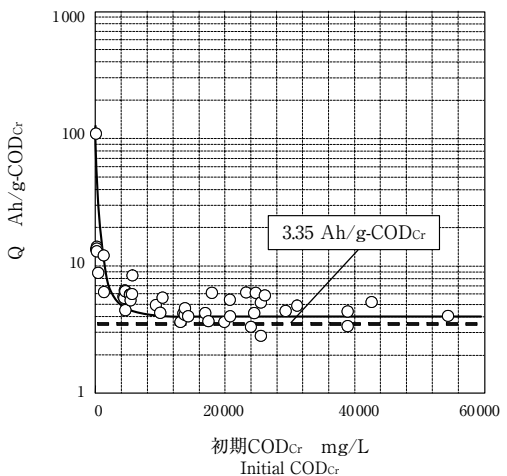


図6 ダイヤモンド電極処理での消費電氣量

Fig. 6 Electrical power consumption of diamond electrode process

量と廃水の初期COD_{Cr}濃度の関係を図4に示す。消費電力量は初期COD_{Cr}濃度にほぼ比例し、廃水の汚れが大きいほど浄化するのに電力量が多く必要であることを意味する。また、廃水に含まれている1 kg-COD_{Cr}を除去するのに必要な電力量と初期COD_{Cr}濃度の関係を図5に示す。初期COD_{Cr}が約5000 mg/L以上の場合には平均消費電力量は約30 kWh/kg-COD_{Cr}となった。

ダイヤモンド電極処理で1 g-COD_{Cr}を除去するのに必要な電力量（電流と通電時間の積）を図6に示す。5000 mg/L以上の初期COD_{Cr}が高い廃水では、ファラデー則の理論電力量である3.35 Ah/g-COD_{Cr}に近い値となった。廃水の電気伝導度が40 mS/cm、電流密度100 mA/cm²の運転条件下での代表的な電極間電圧は7 Vであった。

3-3 CODからBODへの変換

廃水からBOD（生物的酸素要求量、水中の生分解性汚濁量の指標）成分を除去する場合は、ダイヤモンド電極を含めたどの物理化学処理よりも、生物処理の方が低エネルギーで処理できる。例えば、生物処理の代表的な活性汚泥法の曝気に必要な電力量は約1~2 kWh/kg-BODと言われている。また、発生する汚泥の処分費、必要な薬品のコストをエネルギーに換算しても、生物処理の場合は合計10 kWh/kg-BOD以下になると考えられる。ダイヤモンド電極でBODを除去するには少なくともその3倍のエネルギーが必要である。ダイヤモンド電極は、BOD成分を除去するにはコスト的に不利となるが、COD成分をBOD成分に変換することができる。すなわち、廃水に含まれている、微生物が分解できない汚濁物質を分解可能な形態に変換し、生物処理が円滑に進むようにすることが可能である。初期COD_{Cr}25000 mg/Lの工場実廃水をダイヤモンド電極処理した実験例を図7に示し、CODからBODへの変換プロセスの詳細を説明する。

ダイヤモンド電解処理における投入電力量と、廃水水質及び排ガス組成との関係を図7に示す。廃水COD_{Cr}は電力量の増加に伴い、ほぼ直線的に低下し、約100 Ah/Lの電力量で完全除去された（図7a）。BODもCOD_{Cr}と同じ電力量で完全に除去されるが、20~25 Ah/Lで一旦最大となり、投入電力量に対して直線的に低下しない。生分解性の指標であるBOD/COD比（図7b）を見ると、原水が約30%であったのに対して、25~50 Ah/Lの電力量ではBOD/COD比は倍の60%になっている。この生分解性が向上する理由としては、ギ酸、酢酸、乳酸等の揮発性有機酸が部分酸化物として中間的に生成し（図7c）、これらの有機物が微生物の良好な栄養分となる

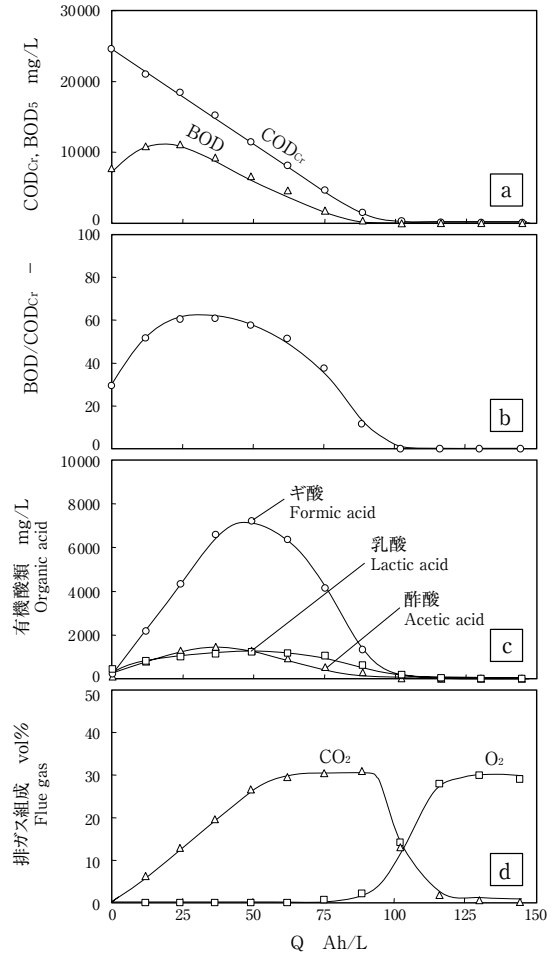


図7 ダイアモンド電極処理における廃水水質及び排ガス組成
Fig. 7 Flue gas composition and water quality during the wastewater treatment using diamond electrode

ためである。なお、投入電力量を更に増加するとこれらの揮発性有機酸類も分解され、最終的には炭酸ガスとなる（図7d）。また、廃水にCODが残っている間は、炭酸ガスが発生するが、CODがなくなると電解反応で酸素が出始める。揮発性有機酸類が最大となる投入電力量はCODが完全除去される電力量の1/2である。電力量で言えば約15 kWh/kg-COD_{Cr}である。廃水のCODをダイヤモンド電極で50%だけ除去して、その後は安価な生物処理に仕事を任せる前処理方法も有効であると考えられる。

3-4 ダイアモンドで浄化するのに適した廃水

ダイヤモンド電極で生物的に難分解性の廃水を処理する場合、消費エネルギーと処理コストを考慮して、適用範囲は表3となる。廃水中の汚濁物質は基本的に水溶性であることが必要であり、COD_{Cr}濃度としては1000~30000 mg/Lが適している。COD_{Cr}1000 mg/L以下の廃水でも処理は可能であるが、電解反応が電極表面への物

表3 ダイヤモンド電極処理の適用廃水

Table 3 Wastewater applicable to diamond electrode treatment

| | |
|--|-------------------|
| COD _{Cr} 負荷 COD _{Cr} load | 1000 ~ 30000 mg/L |
| 電気伝導度 Electrical conductivity | > 10 mS/cm |
| pH | 0 ~ 14 |
| SS | < 1000 mg/L |

質移動律速となり、オゾン処理、活性炭処理、AOP（促進酸化法）処理等のその他の物理化学的処理に対してコストパフォーマンス的な優位性が薄れてくる。また、COD_{Cr} 濃度 30000 mg/L 以上の廃水も処理可能であるが、廃水 m³ 当りの処理に必要な電力が高くなり（図4参照）、廃水燃焼等と比較してメリットが少なくなる。

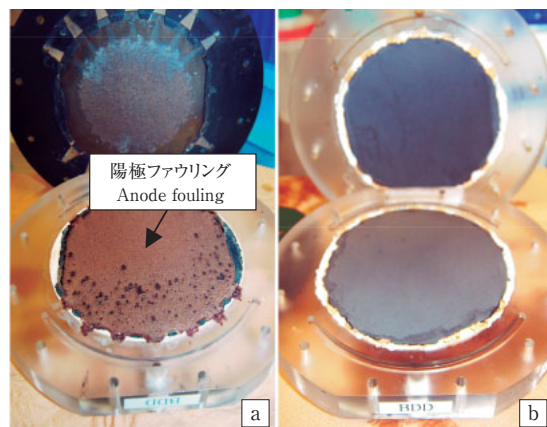
廃水中の塩類が多い方が極間電圧は低下し、電解反応に必要な電力が少なくなり、ダイヤモンド電極処理が有利となる。電気伝導度としては 10 mS/cm 以上であることが好ましい。なお、電気伝導度が低い場合は硫酸ナトリウム、食塩等の支持電解質を添加する必要がある。pH に関しては、特に制限がなく強アルカリ性廃水から強酸性廃水の COD_{Cr}、色度を除去することができる。廃水に含まれる固形分（SS）は、1000 mg/L 以下であることが好ましい。ダイヤモンド電極の極間距離は、電圧を低く維持するため、通常は数ミリ程度に設定される。固形物が多く含まれていると、ブリッジングなどで反応器が閉塞する危険性があるため、沈殿、ろ過などで予め除去することが好ましい。

ダイヤモンド電極は、低濃度 COD の廃水を大量処理するには不向きであり、少量廃水をコンパクトな装置で処理する現場に適していると考えられる。水質的には、生物処理に対して阻害性、有害性を示す高塩類濃度廃水、強アルカリ性廃水、強酸性廃水、芳香族有機化合物含有廃水、着色成分含有廃水、医薬産業廃水、化成産業廃水等に特に有効ではないかと考える。

4. ダイヤモンド電極の実用的な使用方法

4-1 電極汚染の対策 - 極性転換

実用的な産業用プロセスには、長期的に安定運転ができることが不可欠であり、電極の汚染対策（ファウリング対策）は避けて通れない課題である。電解プロセスで陰極に起こりうるファウリングとしては無機物質のスケーリングがあり、これは廃水に含まれるカルシウム、マグネシウムの硬度成分に起因している。また、陽極に起こりうるファウリングとしては、ポリマ状の有機物による



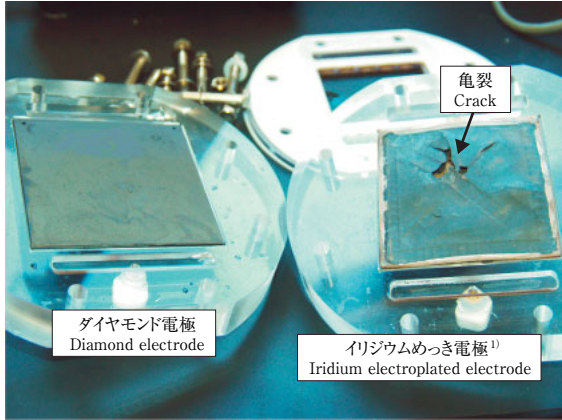
09-64 04/223

写真4 ファウリング対策効果：a 極転換なし、b 極性転換有
Photo 4 Electrode cleaning : a) without polarity reversal ; b) with polarity reversal

ものがあり、これは陰極ファウリングより深刻である。陽極ファウリングは、廃水中に酸性凝集する芳香族の有機化合物が含まれている場合によく見られ、短時間（1 h 以下）でダイヤモンド電極の表面全体を強固にブロックして、電解反応を中断させる。ラボ試験用の電解セルで化学工場の実廃水を処理したときに確認できた陽極ファウリングを写真4aに示す。硬い茶色のポリマ状物質がダイヤモンド陽極の表面全体に析出した。なお、定期的に極性転換（陽極電位、陰極電位の交換）を行いながら同廃水を処理した結果を写真4bに示す。ファウリングの進行が見られず、これは陽極表面の酸性（H⁺）場で凝縮する有機物ポリマが極性転換後の陰極反応場に発生するアルカリ（OH⁻）で再溶解されるためであると考えられる。極性転換は、ファウリング現象を防ぐことができ、ダイヤモンド電極の洗浄方法として有効であることが確認された。

4-2 電極構成 - 両極ダイヤモンド

前項で説明した電極洗浄に極性転換を用いるためには、ダイヤモンド電極の対極として作用する耐久性の優れたカウンタ電極が必要となる。ダイヤモンド電極が陰極となり、表面の汚れを落としている間に、陽極として機能してくれる電極のことである。カウンタ電極は特にOHラジカルを発生する必要がないため、ここでは各種貴金属電極をダイヤモンドのカウンタ電極として使えないかを調べた。実廃水を用いて、極性転換の条件下でダイヤモンド電極とイリジウムめっき電極、ダイヤモンド電極とIr/Ta焼成電極の耐久性試験を行った結果を写真5及び写真6に示す。イリジウムめっき電極は、約100時間で破損し、ライナとして用いたTa箔（300 μm）



1) Ti基材にTa箔を溶着後, Ir電解めっき
1) Ir electroplated on Ta liner with Ti substrate

09-64 05/223

写真5 極性転換下でのダイヤモンド電極とIrめっき電極の耐久性試験

Photo 5 Stability test of diamond electrode vs. Ir electroplated electrode in polarity reversal



2) Ti基材にIr/Ta混合酸化物を焼成
2) Ir/Ta mix oxide coated on Ti substrate by thermal decomposition

09-64 06/223

写真6 極性転換下でのダイヤモンド電極とIr/Ta焼成電極の耐久性試験

Photo 6 Stability test of diamond electrode vs. Ir/Ta mix oxide electrode in polarity reversal

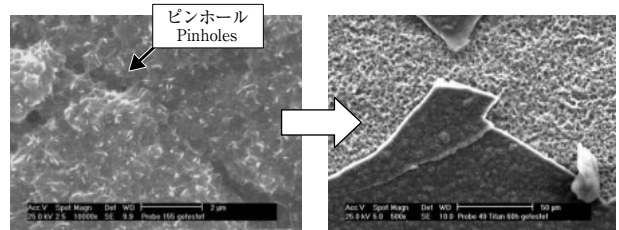
に亀裂が見られた。Ir/Ta焼成電極も同じく100時間で破損し、基材として用いたTiがエロージョンで腐食したような形跡が見られた。両試験で用いたダイヤモンド電極の破損は見られなかった。貴金属の焼成電極は、食塩電解工業で実績があるが、有機物、無機塩等の不特定物質が含まれている廃水に対しては耐久性が乏しいことが明らかとなった。現段階では、ダイヤモンドと同等な耐久性及び水を浄化する性能を有する他の電極材料を探索することができていない。極性転換を行う場合には陽極及び陰極の両方にダイヤモンド電極を用いる必要があるとの結論に至っている。

5. ダイヤモンドの耐久性

永遠の愛の誓いと一緒に贈られた指輪のダイヤモンドは永遠となる可能性があるが、残念ながら電極のダイヤモンドは、消耗していずれなくなる。前章に示したように貴金属電極と比較すると、明らかに耐久性は優れているが、ダイヤモンド電極自身の耐久性に課題がある。ダイヤモンド電極の寿命に影響する主なメカニズムは、剥離とエッチングである。

5-1 ダイヤモンド膜の剥離と防止対策

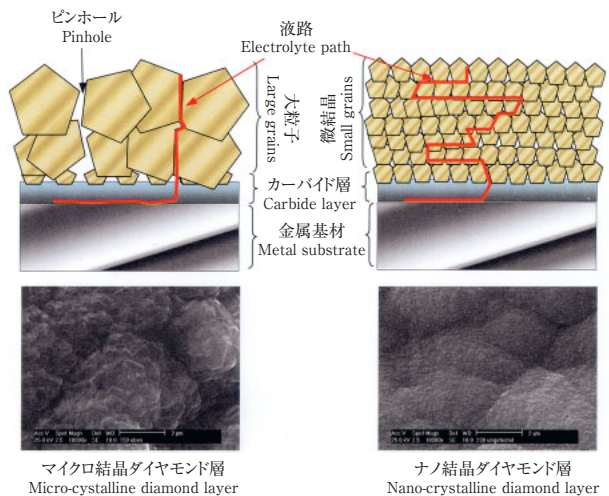
剥離は蒸着したダイヤモンドの膜が金属基材から剥がれる現象(写真7)であり、ダイヤモンド膜と金属基材を接合しているカーバイド層の電解破損が主な原因である。CVD装置で導電性ダイヤモンド膜を金属基材に蒸着するときの温度は約800℃である。金属基材とダイヤモンドの熱膨張率の差によって、常温に戻したダイヤモンドの膜には大きな圧縮応力が残存している。残存応力を緩和するために、カーバイド層がダイヤモンド層と金属



09-64 07/223

写真7 ダイヤモンド電極の剥離現象

Photo 7 Flaking on diamond electrode by delamination



09-64 08/223

写真8 ダイヤモンド膜の剥離防止策の例

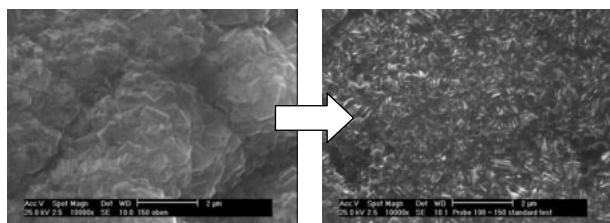
Photo 8 Layer morphology in avoiding delamination

基材との唯一のつなぎになっている。ダイヤモンド膜にあらかじめピンホールが存在する場合又は電解反応中にピンホールが発生すると、物理的、かつ電気化学的にも不安定な金属カーバイド層に廃水が浸透して、短時間で電極表面全体に剥離現象が連鎖的に発生する。なお、この剥離現象は、適切なCVD条件でダイヤモンド成膜を行うと防止することが可能である。写真8を用いて、その一例を紹介する。基材上に大きなダイヤモンド粒子(写真8左のマイクロ結晶)が成長するCVD条件で成膜を行うと、多結晶の膜に大きなピンホールができる確率が高くなる。また、ダイヤモンド粒子が大きいため、粒子境界を介したカーバイド層への液路(図中赤線)が非常に短くなる。多結晶膜が大きなダイヤモンド粒子で構成されている場合は、電解反応中に剥離が起りやすくなる。その一方、新たなダイヤモンド核が発生するCVD条件で成膜を行い、できるだけ小さなダイヤモンド粒子、好ましくはナノサイズのダイヤモンド粒子で構成されている多結晶膜で成膜(写真8右のナノ結晶)すると、確率的にピンホールができる可能性が少なくなる。また、粒子結晶が小さいため、粒子境界を介したカーバイド層への液路は長くなる。実験的にもこのような微細結晶で構成されたダイヤモンド電極では剥離が起りにくく、寿命が長くなることが確認できている。

5-2 ダイヤモンド膜のエッチングと対応策

エッチング現象は、多結晶膜のダイヤモンド粒子が電解反応で消費される現象である(写真9)。

原因は明確になっていないが、電解液に有機物が存在するとダイヤモンド膜の消耗速度が著しく速くなるため、有機物分解の中間生成物として発生する有機ラジカルが関与して、ダイヤモンド結晶の消耗を進行させると推察されている。廃水に有機物が含まれているとこの膜消耗は常に起こり、現時点では有効な防止策が見出されていない。なお、このエッチング現象は、剥離現象と異なり、短時間でダイヤモンド電極を破損させるものではない。膜厚が徐々に薄くなる現象であるため、所定



09-64 09/223

写真9 ダイヤモンド電極の膜エッチング現象
Photo 9 Damage on diamond electrode by etching

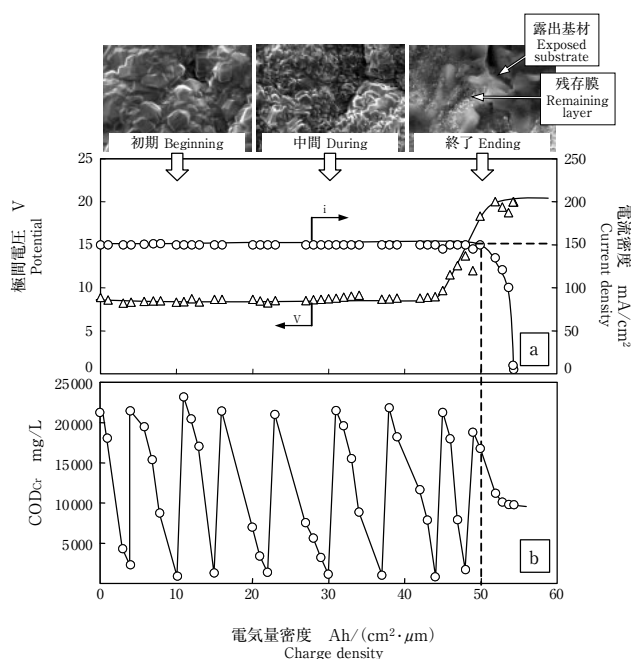


図8 エッチングレート測定用の酢酸水溶液のダイヤモンド電極試験

Fig. 8 Etching rate determination test using acetic acid

の膜厚を金属基材にあらかじめコーティングしておくことで耐用年数に応じたダイヤモンド電極が製造できる。エッチング速度から耐用年数に必要な膜厚を把握することができる。酢酸水溶液(20 g/L酢酸+0.1 M Na₂SO₄)を用いて、ダイヤモンド電極の耐久性試験からエッチング速度を求めた結果を図8に示す。横軸には、ダイヤモンド初期膜厚(μm)に対して通電した電気量密度を耐久性の指標として示す。図8aには、電極間電圧及び電流密度の挙動、図8bには電解液のCOD_{Cr}挙動を示す。耐久性試験は、電解反応で酢酸が分解され、COD_{Cr}が数千mg/L以下になると新しい酢酸水溶液を補充して常に電解液に有機物が存在する状態で行った。

試験初期には、電極上にダイヤモンドの結晶が確認できた。試験経過に伴い、ダイヤモンド膜が消耗される傾向を図8上部に示す。膜厚が徐々に薄くなり、約45 Ah/(cm²·μm)の電気量密度を投入後に電圧が上昇し始めた。これは部分的に金属基材が露出し始め、ダイヤモンド膜の有効面積が小さくなり始めたためである。露出した金属基材は不動態酸化膜を形成するため、電気を通さなくなる。更に約50 Ah/(cm²·μm)の電気量密度投入後には、基材上に残存するダイヤモンド膜がほとんどなくなり、電流密度が低下し始める。この時点ダイヤモンド電極の寿命が尽きたと判断した。剥離でダイヤモンド電極が破損する場合は5 Ah/(cm²·μm)程度

で同現象が見られるが、エッチングのみで電極寿命が尽きる場合は $50 \text{ Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ の電気量密度に耐えることができている。この数値から、ダイヤモンドのエッチング速度は $7.04 \mu\text{g}/\text{Ah}$ (ダイヤモンド密度 = $3.52 \text{ g}/\text{cm}^3$)であることが分かる。耐用年数3年の電極に要求されるダイヤモンドの初期膜厚は $21 \mu\text{m}$ となる (稼動時間 $7000 \text{ h}/\text{年}$, 運転電流密度 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ として計算した場合)。この膜厚は、CVD装置で蒸着するのに特に技術的な問題はなく、実績もある。

6. おわりに

ダイヤモンド電極を用いて産業廃水等を浄化する技術について紹介した。本研究で開発したパイロット廃水処理装置は 2 m^2 の電極を搭載しており、現時点 (2008年)では日本で存在する最も大きなダイヤモンドの電極スタックではないかと考える。本装置は、約半年間のフィールド試験を行い、良好な廃水処理性能を示し、安定運転が

行えることを実証できた。

また、研究開発に着手した当時は電極の膜剥離等が起こり、ダイヤモンド電極の耐久性が短いことが大きな課題であった。ダイヤモンド膜品質の改良につながる研究成果が得られ、当初と比較すると耐久性指標は約一桁延び、なおかつ工業用途に用いることができるサイズのダイヤモンド電極が製造可能となった。電極の製造コストも、適切な基材の選定、成膜速度の向上等により、開発当初と比較すると約1/6に下げることができている。天然の単結晶ダイヤモンドと比較すると桁違いに安い工業的に広く普及させるには、ダイヤモンド電極の更なる製造コストの低減が必要であると考えられる。本稿では、廃水のCODを除去する観点からのダイヤモンド電極技術の紹介を行ったが殺菌、無機・有機合成、センサ、半導体デバイスなどの分野でも研究開発が展開されており、今後これらの分野でも用途が広がっていくことに期待したい。

