

R-5

深紫外線と酸化チタン複合電極を用いた促進酸化による水浄化

Advanced oxidation process for water purification using deep-ultraviolet light and TiO₂ composite electrode

○高木海 (K. Takagi)¹⁾、芹澤和泉¹⁾、岡崎晟大¹⁾、栗山晴男¹⁾
内田晃弘²⁾、鈴木孝宗²⁾、寺島千晶²⁾、鈴木智順²⁾、勝又健一²⁾、藤嶋昭²⁾
株式会社オーク製作所¹⁾、東京理科大学²⁾

【緒言】

近年、下水や工場排水に含まれる難分解性有機物や残留医薬品により、水生生物に影響を及ぼしている。これらの物質は、自然環境下でほとんど分解されないことから、吸着材等を用いて排水中から除去されるが、排水に薬品や吸着材を添加・除去した後に処分を行うため、高環境負荷かつ高コストである。そのため、低コスト・低環境負荷の観点から酸化チタン (TiO₂) 等の光触媒を用いた浄水が広く研究されている。TiO₂は、紫外線を吸収することにより電子が励起され正孔を生じる。電子と正孔は、それぞれ酸素と水分子と反応して活性酸素を生じ、難分解性有機物や残留医薬品を分解することが可能である。しかし、TiO₂単体では、効率が悪く大量処理に向いていない。前年度は、ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極にゾルゲル法を用いてナノ多孔体 TiO₂を担持させた電極と、深紫外光源 (222 nm) を用いた促進酸化法により残留医薬品であるスルファメトキサゾール (SMX) の分解を行った。結果、促進酸化法により大幅に分解速度を向上させることを見出した¹⁾。しかしながら、ゾルゲル法を用いた TiO₂の担持では、密着強度が低く、長時間運転が困難であった。

そこで本研究では、BDD 電極に TiO₂を反応性 RF (高周波) スパッタリング法²⁾により、BDD 電極に TiO₂薄膜を形成し、TiO₂薄膜と BDD 電極の密着強度向上を図った。また、残留医薬品として SMX を分解し、TiO₂/BDD 電極の耐久性を評価した。

【実験方法】

TiO₂/BDD 電極は、Fig. 1 の通りに作製した。BDD 電極 (B = 10000 ppm、A = 2.25 cm⁻¹) にフォトレジスト (THMR-iP5700HP: ポジ型) を 3000 rpm でスピコートを行い、ホットプレートで 90 °C、90 秒の条件でベーキングした。フォトマスク (L/S = 100 μm) を BDD 電極に載せ、キセノン光源 (250 mW/cm²) を用いて 1 秒間露光した。現像液 (TMAH 2.38%) を用いて 60 秒間現像し、純水を用いてリンスした。BDD 電極のパターニング後、RF スパッタリング装置を用いて TiO₂を製膜した。成膜条件は、Table 1 に示す。スパッタリング後、フォトレジストをアセトンによりふき取り、0.5 M-H₂SO₄ 溶液下で 10 mA の電流で 10 分間表面洗浄を行った。TiO₂/BDD 電極の表面をレーザー顕微鏡によりパターニング構造と膜厚の評価を、ラマン分光により BDD と TiO₂の評価を行った。

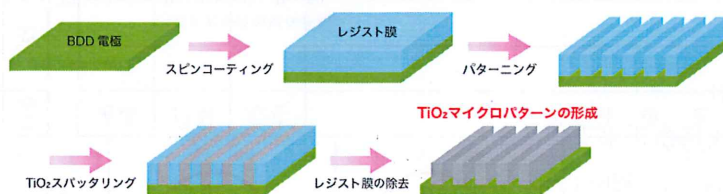


Fig. 1 パターニングとおよび RF 反応性スパッタリング法を用いた TiO₂/BDD 電極の作製

Table1 RF スパッタリング条件

Press	1.0 Pa
Ar flow	30 sccm
O ₂ flow	30 sccm
Power	250 W
Temp	200 °C
Time	90 Min

【結果・考察】

レーザー顕微鏡によって得られた、BDD 電極のフォトリソグラフィ後(A)と、RF スパッタリング後の表面構造を示す。Fig. 2(A)より、 $L/S = 85/100 \mu\text{m}$, $t = 2 \mu\text{m}$ のパターンを得ることができた。フォトマスクのL/Sは $100 \mu\text{m}$ であり、 $100 \mu\text{m}$ よりも細くなった。これは、光が平行光でないため、回り込みが発生したためだと考えられる。Fig. 2(B)より、BDD 上に緑色の薄膜ができていることを確認した。また、緑色薄膜は厚み $0.40 \mu\text{m}$ 程度であり、アセトン洗浄および陽極酸化による表面洗浄を行っても剥離しなかった。

Fig. 3 に Fig. 2 にて確認された緑色薄膜のラマンスペクトルを示す。Fig. 2 のラマンスペクトルより、参考文献²⁾と同様に、緑色薄膜中に TiO_2 の結晶構造であるアナターゼのピークが確認された。表面洗浄後に再度、測定を行ったところアナターゼのピーク強度が増加した。これは、表面洗浄により表面上のアナターゼが結晶成長したものだと考えられる。

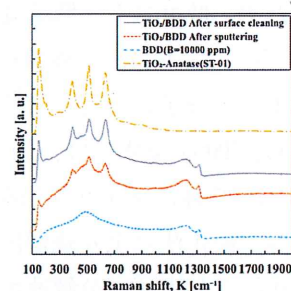
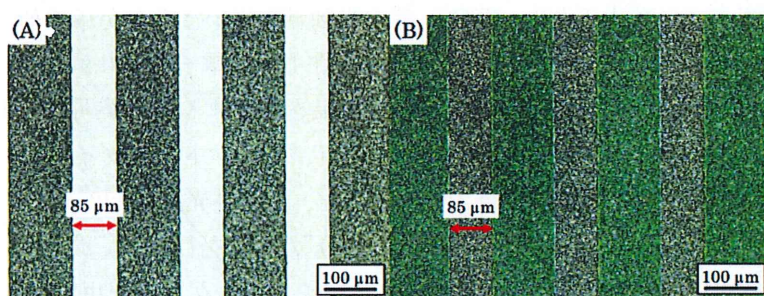


Fig. 2 パターニングを行った BDD 電極表面の構造

Fig. 3 緑色薄膜のラマンスペクトル

(A)フォトリソグラフィ後、(B)RF スパッタリング後

SMX の分解実験は、当日口頭にて発表する。なお、電気分解実験後に TiO_2/BDD 電極の表面を観察したところ、薄膜の剥離が起きないことを確認した。

【結論】

TiO_2 を反応性スパッタリング法により成膜することで、電気分解にも耐えられる密着強度を持つ薄膜を電極に付与することができた。今後は、パターニングを変更し、分解効率の向上を目指す。

【謝辞】

本研究は東京理科大学光触媒推進拠点の「共同利用・共同拠点」の研究費の助成を頂いた行われたものです。

【参考文献】

1. N. Suzuki, et al., RSC Adv., 2020, 10, 1793
2. C. Terashima, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 3, 1583

連絡先

高木 海

株式会社 オーク製作所 諏訪工場

〒391-0011 長野県茅野市玉川 4896

TEL 0266-73-8340 FAX 0266-73-8344

e-mail k-takagi@orc.co.jp