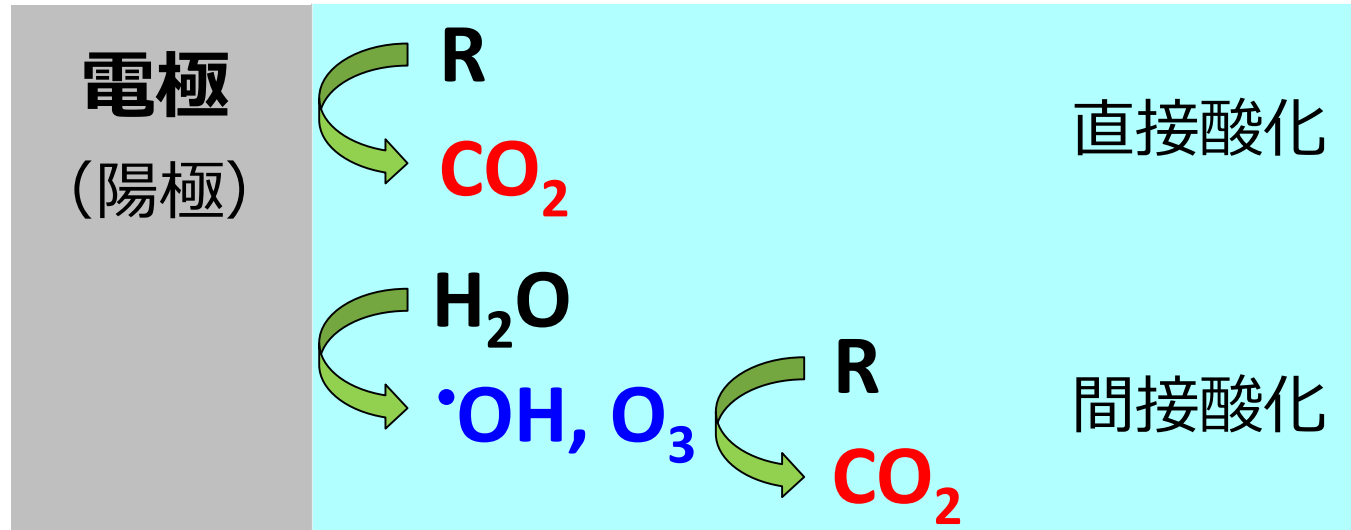


導電性ダイヤモンド充填 電解フローセル

東京理科大学 工学部 先端化学科
准教授 近藤 剛史

2021年10月7日

電解水処理

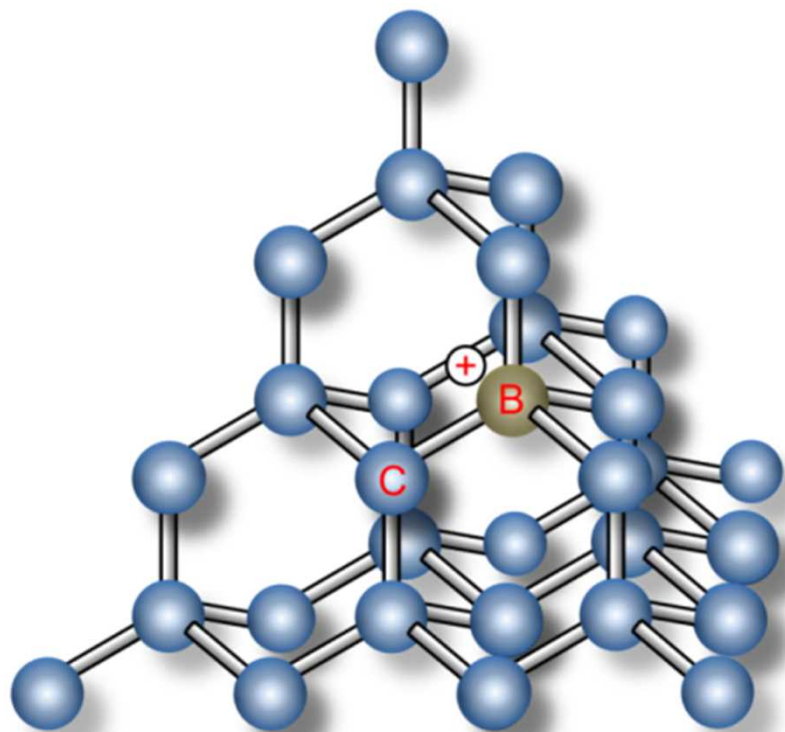


電気分解による水処理の特徴

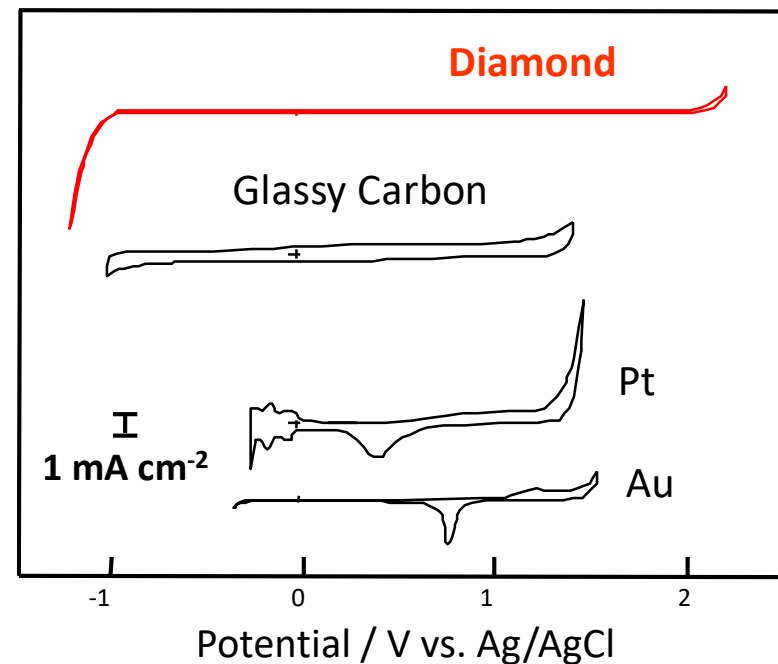
- ・ 常温・常圧で反応が進行する
- ・ 薬剤の添加が不要
- ・ 有機物をCO₂まで処理可能
- ・ 他の処理法との組み合わせ可能

導電性ボロンドープダイヤモンド(BDD)

Boron-doped diamond (BDD)



- Bドーピングによりホールが生成 (p型)
- B/C比が1%程度で導電性材料として利用可能



0.5 M H_2SO_4 , 中のサイクリックボルタモグラム (CV) . 200 mV/s

BDD電極は電位窓が広い
(水の電気分解が起きにくい)

BDD電極を用いた電解水処理

効率的なOHラジカル発生

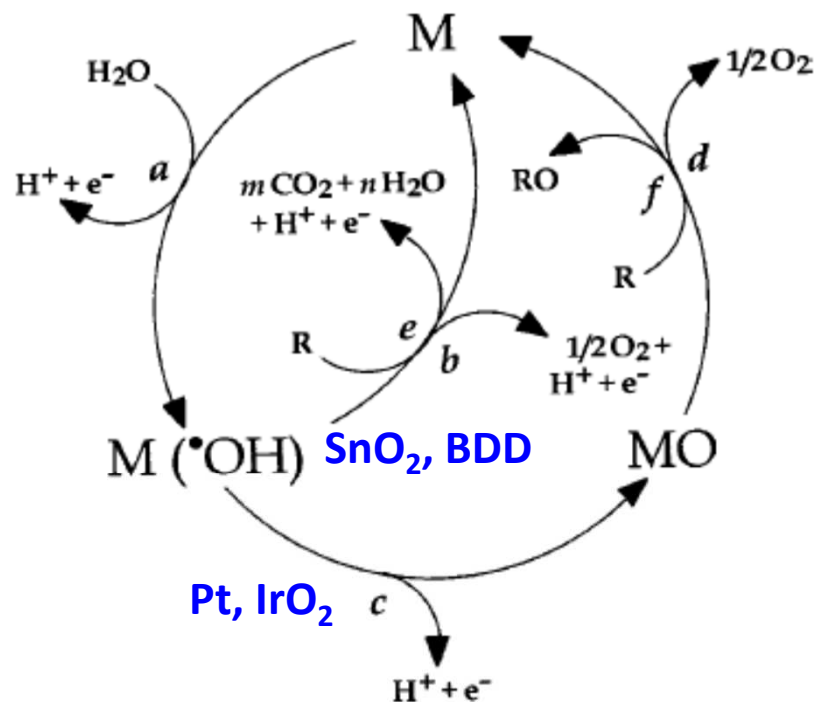


Figure 1. Scheme of the indirect oxidation of organic compounds with simultaneous oxygen evolution (a) water discharge to hydroxyl radicals, (b) oxygen evolution by electrochemical oxidation of hydroxyl radicals, (c) formation of the higher metal oxide, (d) oxygen evolution by chemical decomposition of the higher metal oxide, (e) oxidation of the organic compound, R, via hydroxyl radicals, (f) oxidation of the organic compound via the higher metal oxide.

B. Marselli et al., *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D79 (2003).

フェノールの電解処理

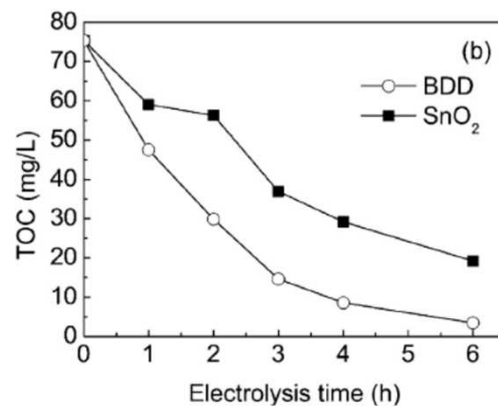
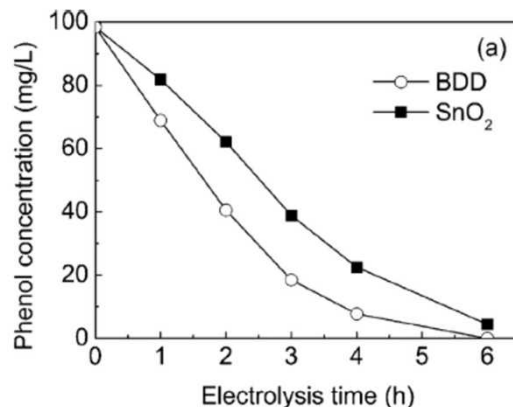


Fig. 1. Comparison of electrochemical oxidation of 100 mg/L phenol in 80 mL electrolyte at BDD and SnO₂ electrodes, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$. (a) Phenol removal and (b) TOC removal.

J. Lv et al., *Appl. Surf. Sci.*, **283**, 900 (2013).

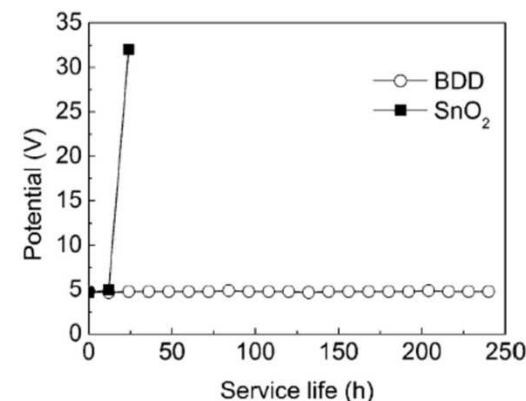
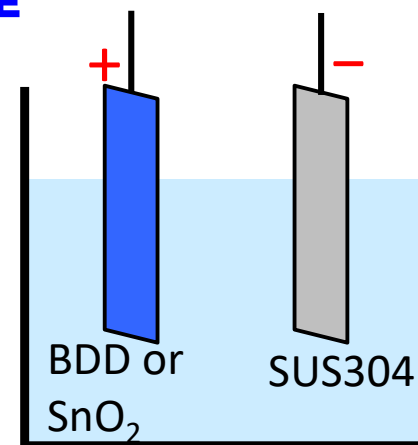
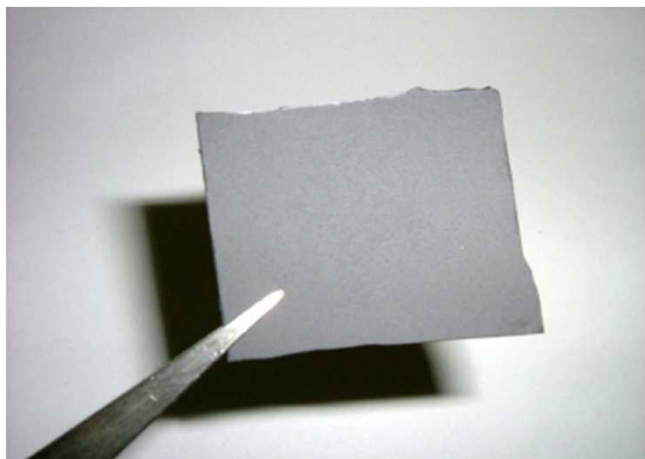


Fig. 3. Accelerated service life tests of BDD and SnO₂ electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution with current density of 50 mA/cm².

OHラジカルの発生効率が高く活性が高い → 有機物の分解速度が速い
高電位（大電流）に対する耐久性が高い → 長期にわたり安定な性能を維持

BDD薄膜電極の限界



(従来の) ダイヤモンド電極

- 基板の上にBDD薄膜を製膜したもの
- 基板材料の種類に限られる (シリコンなど)
- 高温プロセス (800℃以上) が必要
- 硬く加工性に乏しい

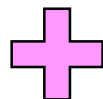


BDDパウダー (BDDP)

- 粉末状の導電性ダイヤモンド
- 基材粒子径により任意のサイズで得られる (150 nm~)
- 他材料と複合化させることにより、多様な形態に加工できる

BDD電極の特徴

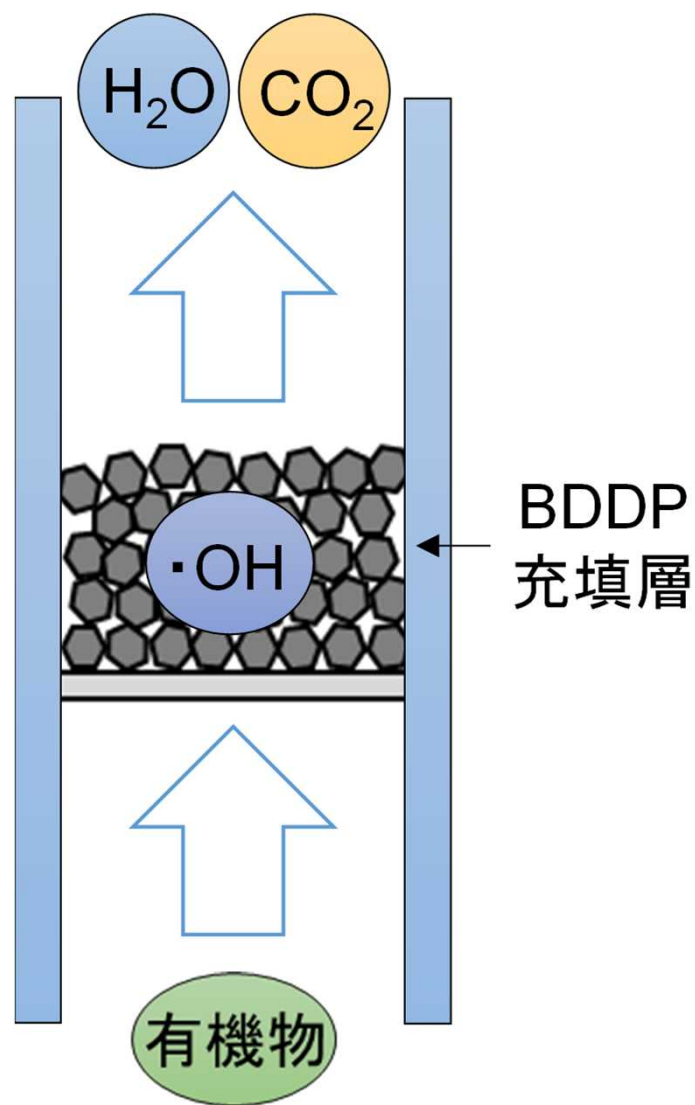
広い電位窓
バックグラウンド電流が小さい
物理的・化学的に安定
生体親和性に優れる



粉体電極材料の特徴

比表面積が大きい
印刷電極・塗布型電極が作製可能

BDDP充填電解フローセル

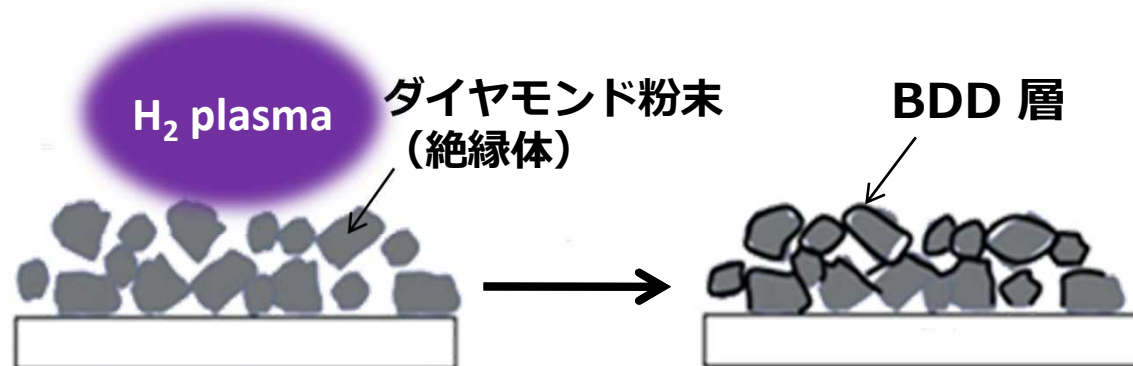


期待される効果

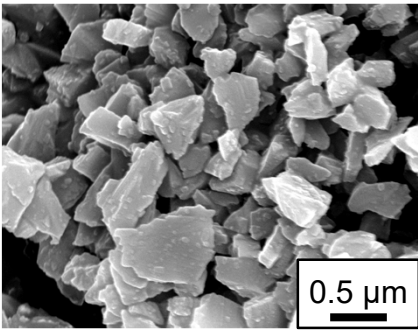
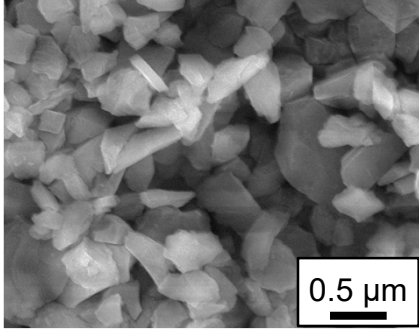
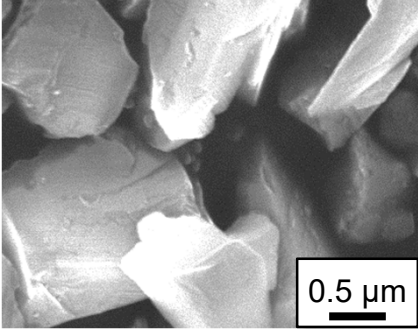
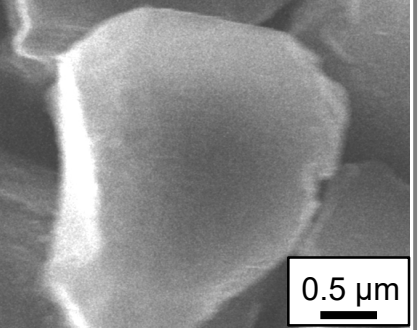
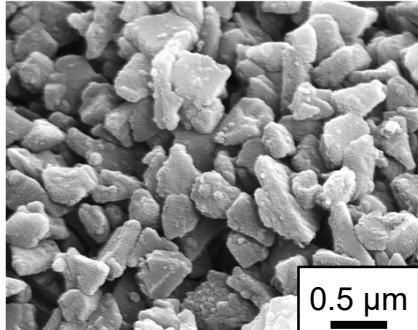
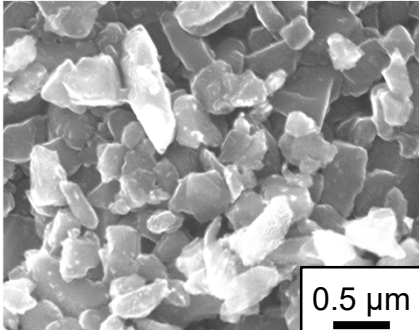
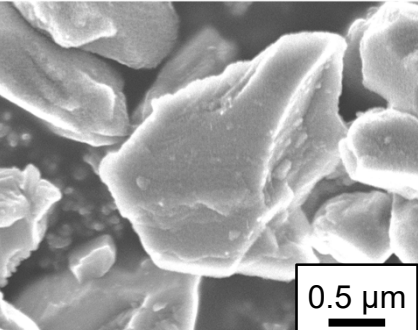
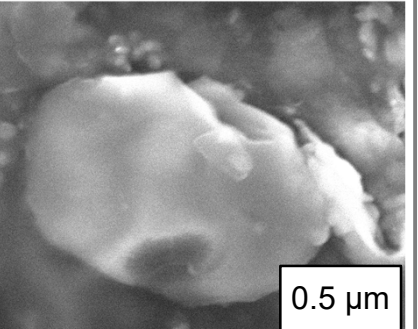
- 容易に電極表面積を増大できる
- 任意のサイズ・形状の電解セルをデザインできる
- OHラジカルと効率的に接触
- 連続的な処理、インラインでの処理が可能

BDDP充填層をアノードとする
電解フローセル

BDDPの作製

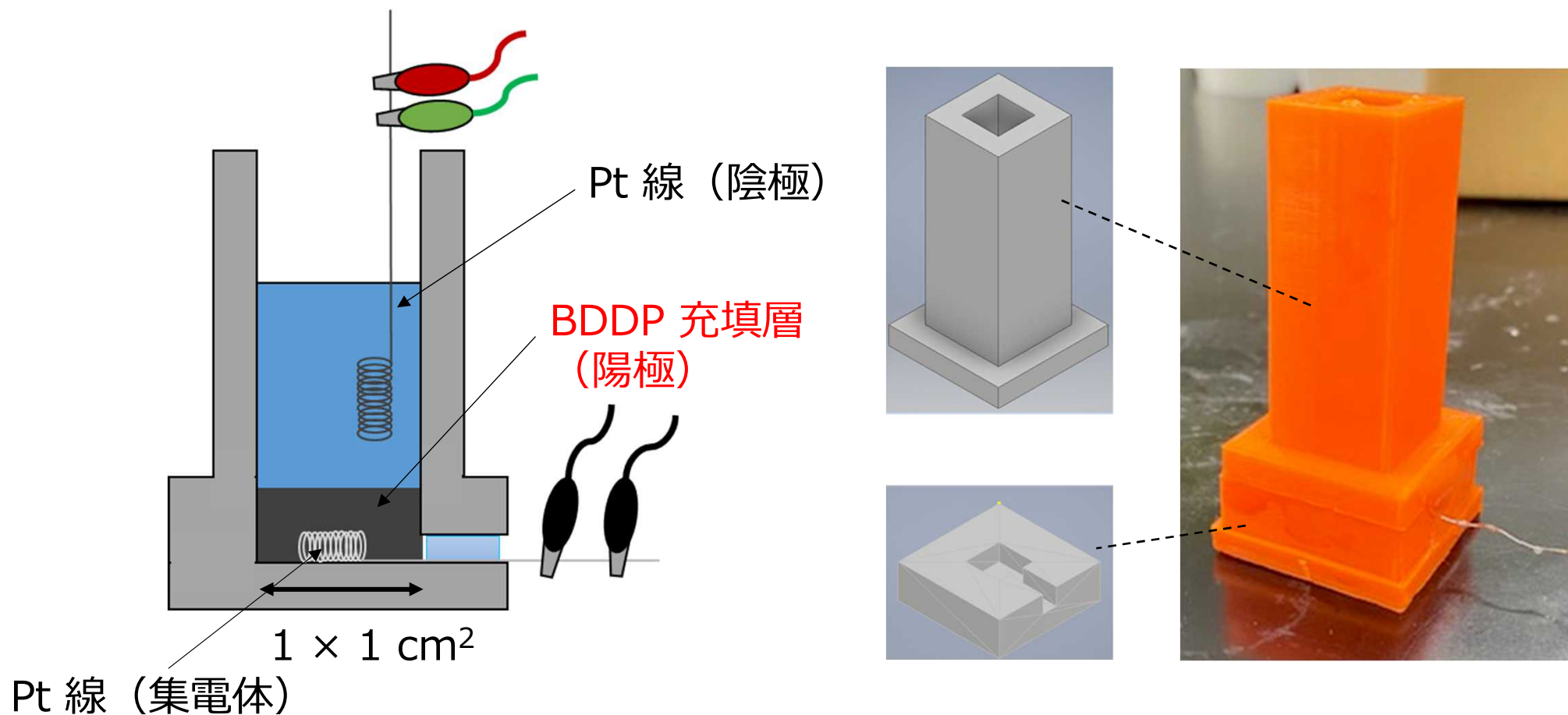


BDDP

	300 nm	450 nm	1600 nm	2600 nm
DP	 0.5 μm	 0.5 μm	 0.5 μm	 0.5 μm
BDDP	 0.5 μm	 0.5 μm	 0.5 μm	 0.5 μm

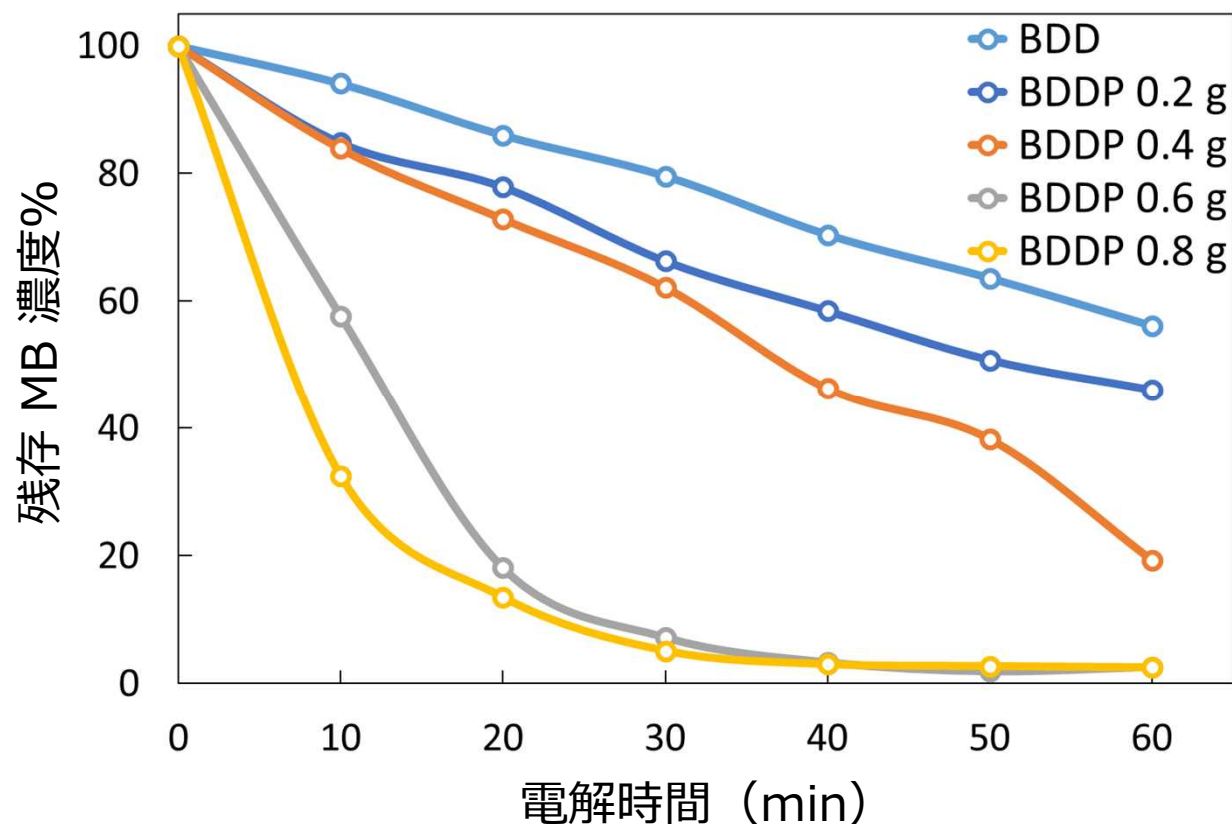
100 nm～数十 μmの任意のサイズで作製可能

バッチ式BDDP充填電解セル

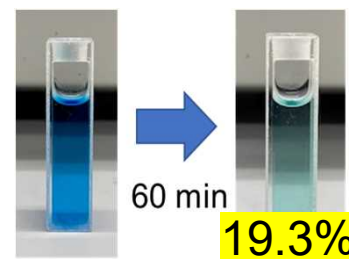


バッチ式BDDP充填電解セルを作製し、
BDDP充填量による効果を検討

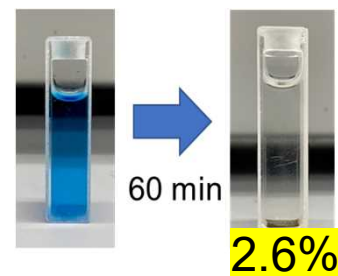
バッチ式BDDP充填電解セル



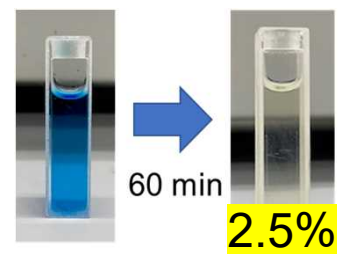
BDDP 0.4 g



BDDP 0.6 g



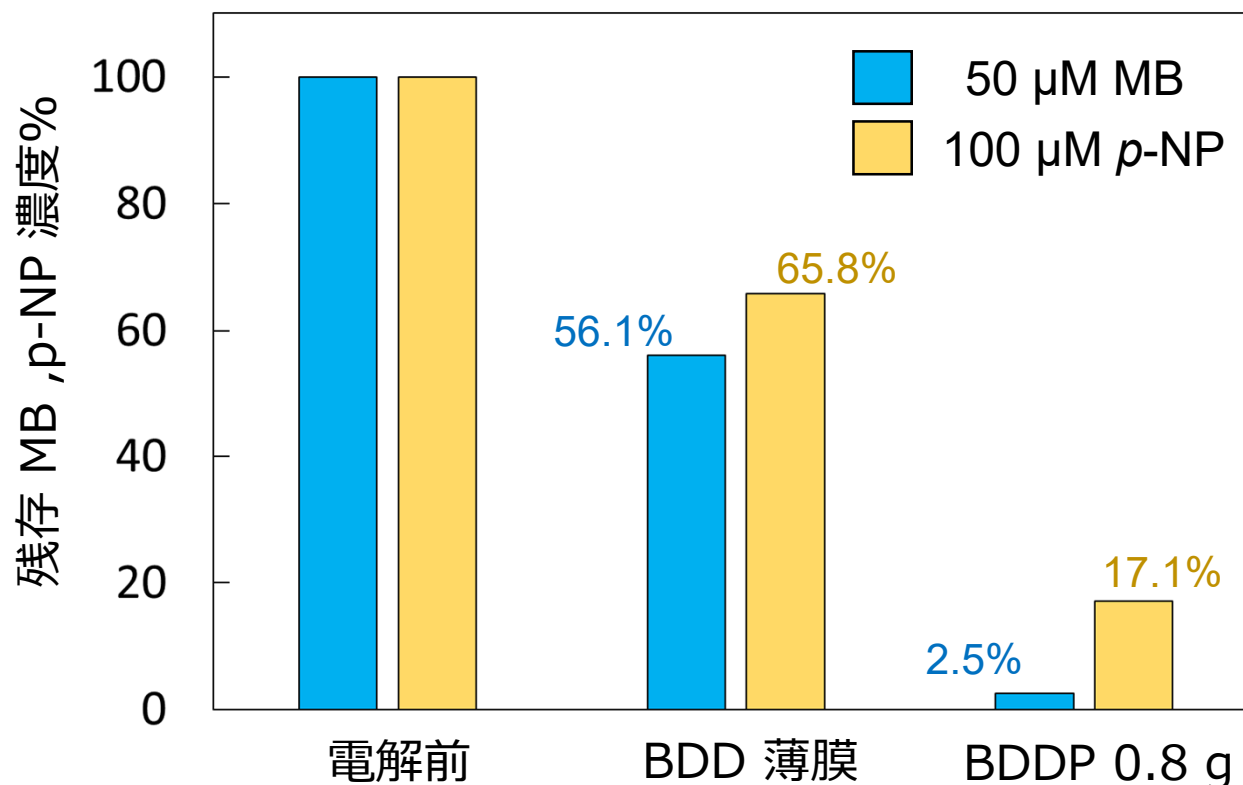
BDDP 0.8 g



バッチ式BDDP 充填電極による定電圧電解 (5 V)
における 各 BDDP 充填量に対する残存メチレンブルー
(MB) 濃度%変化

BDDP充填量にしたがって電解速度が向上した

バッチ式BDDP充填電解セル

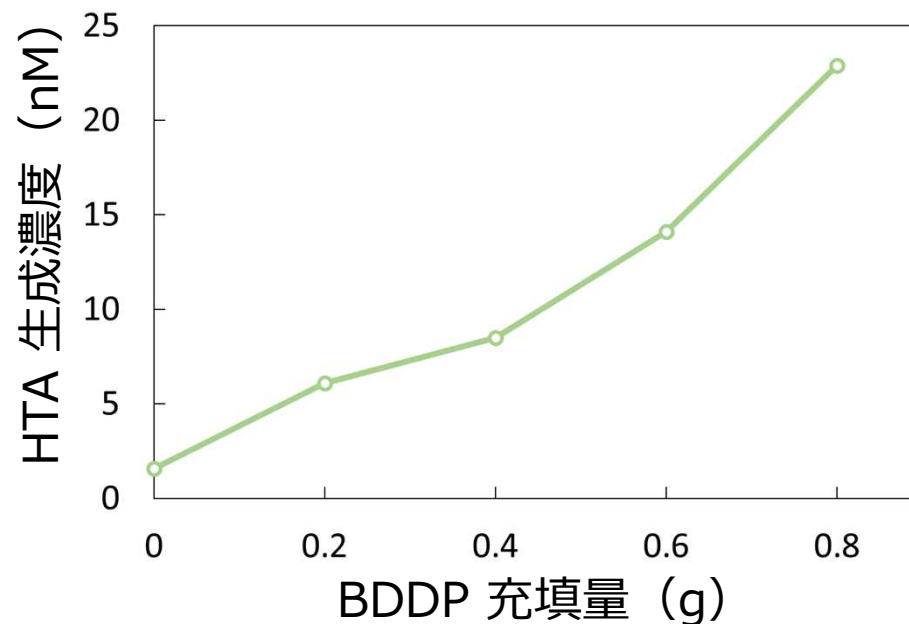
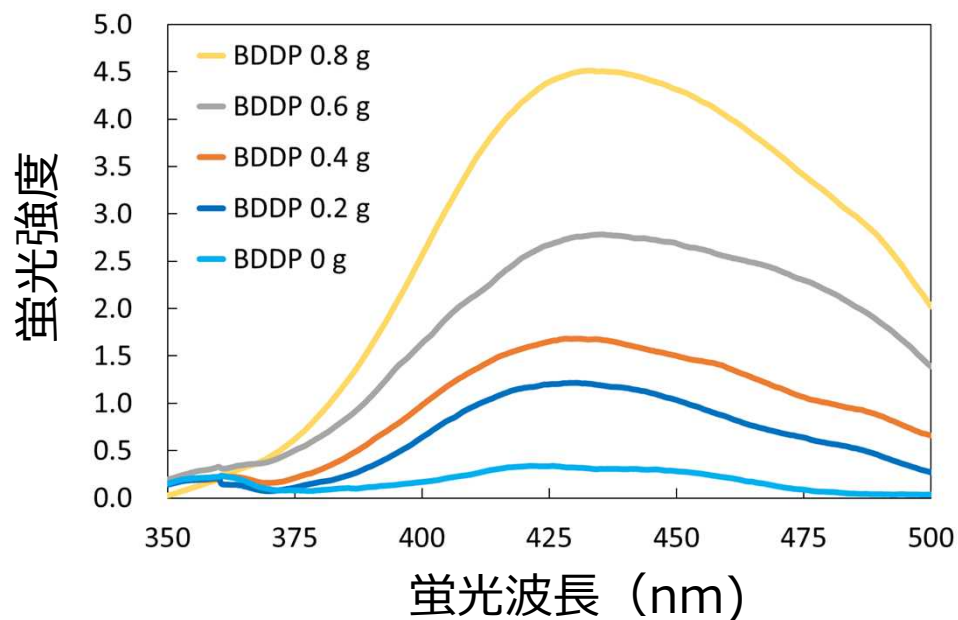
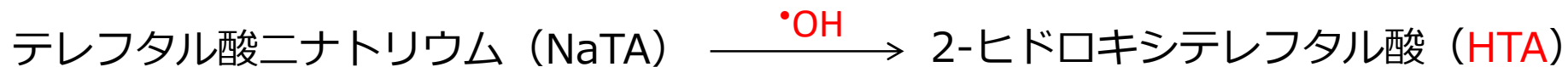


各電極系における MB 及び *p*-ニトロフェノール (*p*-NP) の電解効率
(定電圧 5 V , 60 min , 5 mL)

p-NPでもBDDP充填電極の利用により
電解効率の向上が確認された。

OHラジカルの生成

蛍光プローブ法によるOHラジカルの定量評価

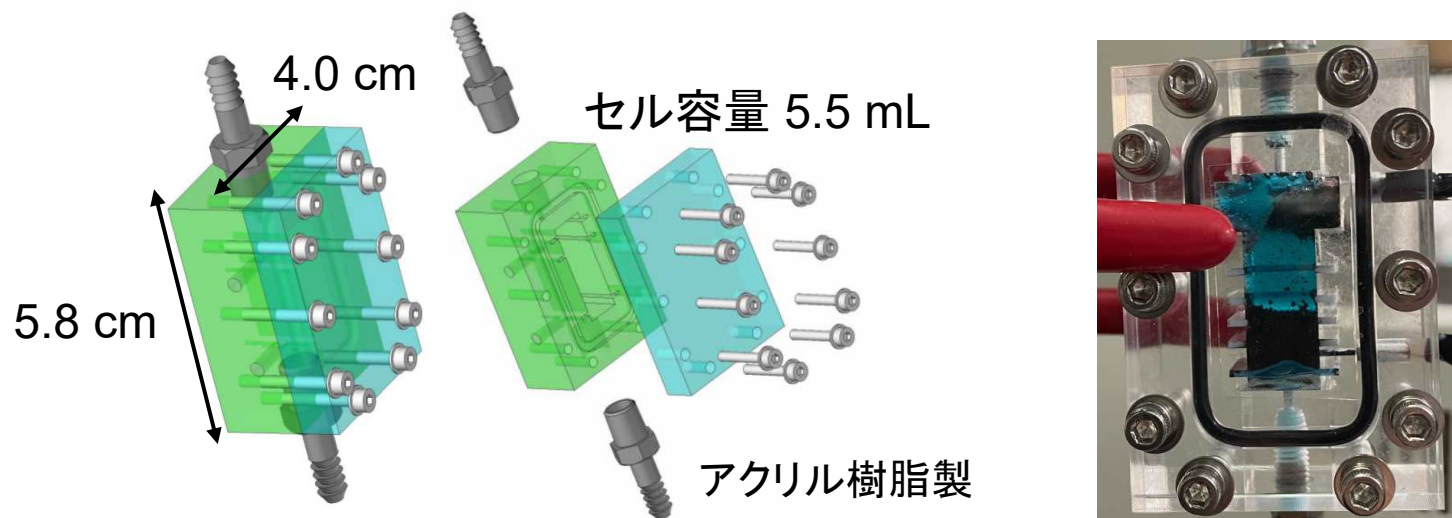


NaTAを含む溶液の電解後の蛍光スペクトル

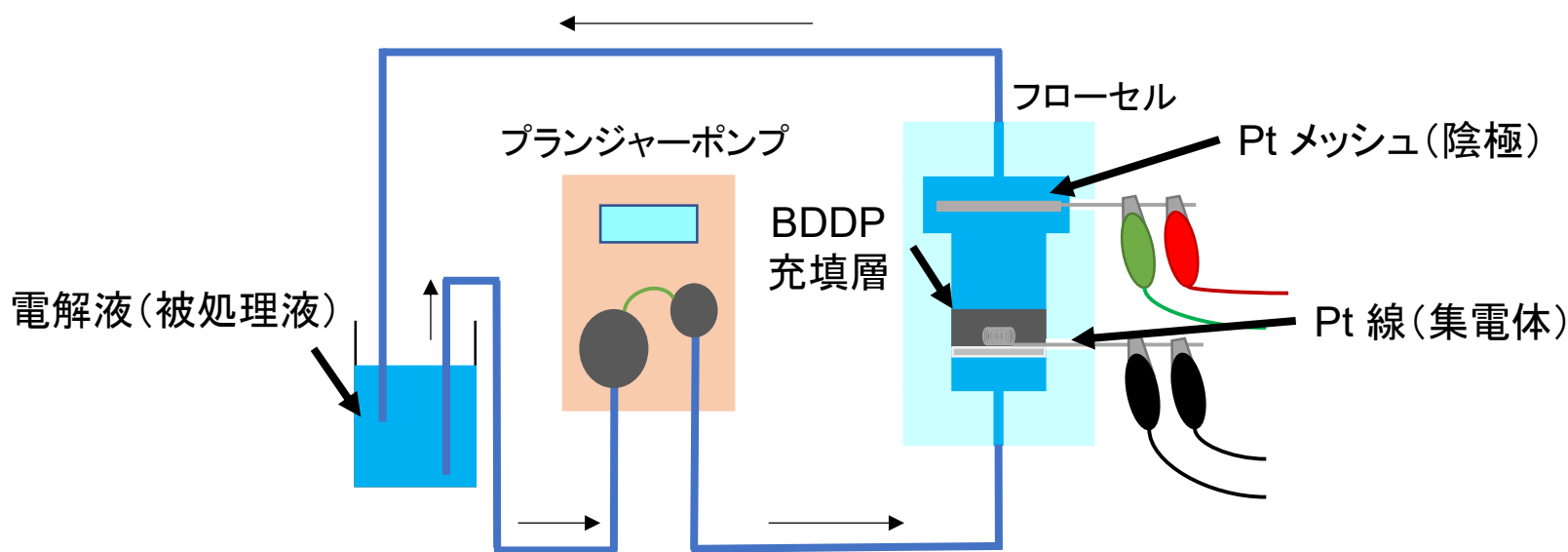
BDDP 充填量と生成したHTA 濃度の関係

- BDDP充填量に従ってOHラジカル生成量が増加
- 充填層全体でのOHラジカル生成が示唆される

BDDP充填電解フローセル

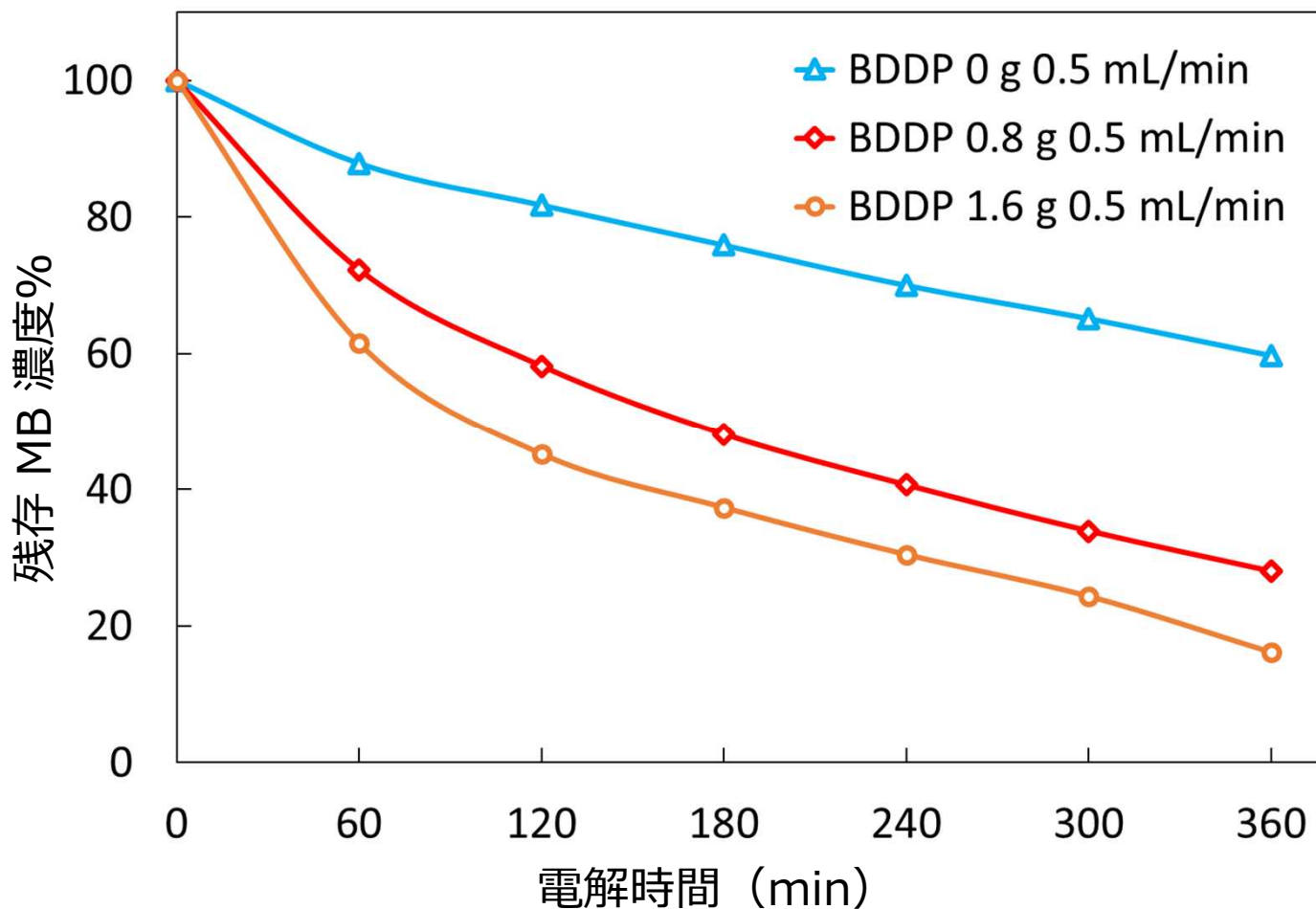


試作したBDDP充填電解フローセル



BDDP充填電解フローセルを用いたMBの電解実験

BDDP充填電解フローセル

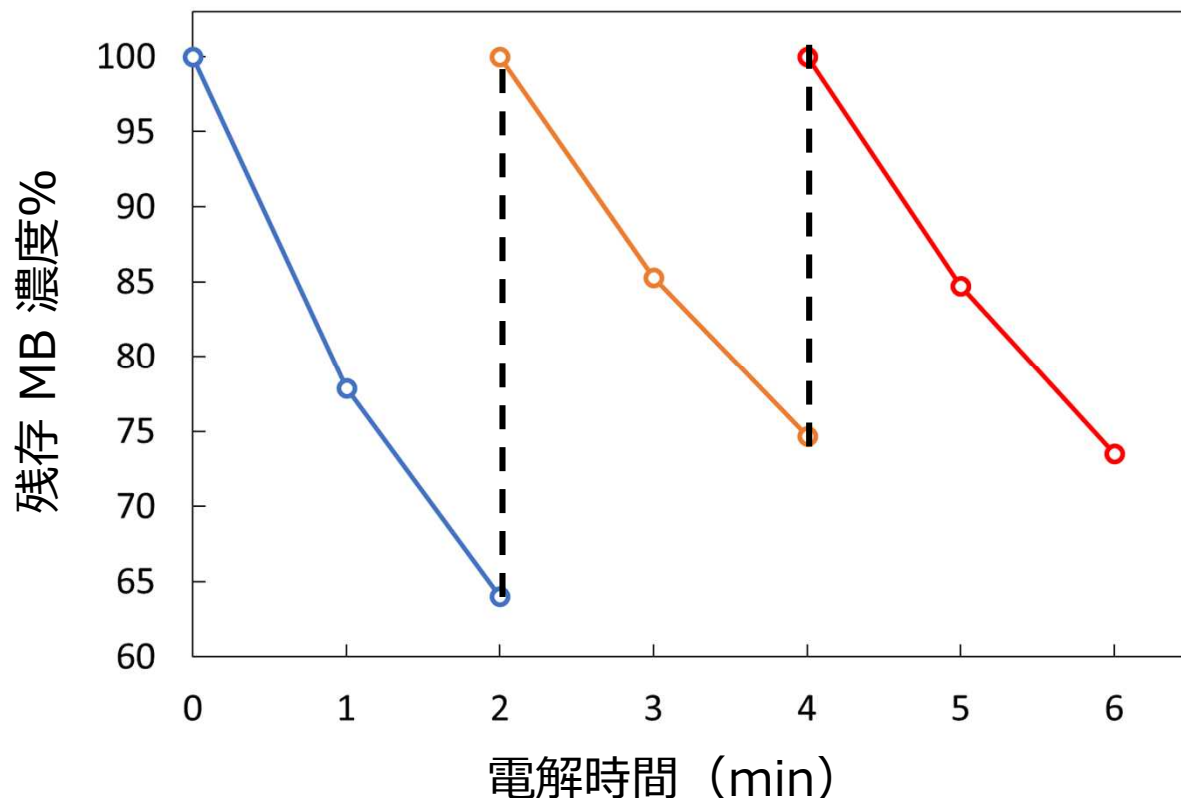


各BDDP充填量における MB 濃度%の経時変化

フローセルにおいても、BDDP充填量に従って電解速度が向上した。

BDDP充填電解フローセル

繰り返し使用も可能



BDDP充填量 : 0.8 g
電解電圧 : 5 V
液量 : 30 mL
流量 : 0.5 mL/min.

繰り返し電解実験におけるMB 濃度%の経時変化

高電圧での長時間繰り返しの電解が可能

従来技術とその問題点

- BDD電極は高効率で耐久性の高い電解水処理用電極材料として知られている。多くの場合、平板上のBDD電極が利用されており、そのため、電解セルのサイズや形状が限られている。
- 電解セル容量あたりの電極面積を大きくできれば、電解速度を向上させることができる。

新技術の特徴・従来技術との比較

- BDDPは十分な導電性を有し、その充填層全体が電極として機能することがわかった。
- BDDP充填層内に被処理液を流通させることができ、充填層内全体から生成するOHラジカルにより、効率的な電解が可能。

想定される用途

- ・ 廃水路に直結したインライン型の水処理装置
- ・ 水の再利用を目的とした循環システムへの応用
- ・ 災害時などにおける飲料水確保用の小型電解水処理装置

実用化に向けた課題

- BDDP粒子径の最適化、充填方法、セルの改良、電解条件の検討によるさらなる効率化の検討
- COD、TOCを指標とする有機物の完全分解の検証
- 難分解有機物を用いた電解実験

企業への期待

- BDDPの量産化および低コスト化の技術開発に関する共同研究
- 実用化を見据えたBDDP充填電解セルの試作
- 処理が困難な汚染物質の高効率完全分解に関する共同研究

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：固定床電解処理装置及び電解処理方法
- 出願番号：特願 2020-034839
- 出願人：東京理科大学
- 発明者：近藤剛史、中村駿介、東條敏史、湯浅 真

産学連携の経歴

- 2009年度 JSTシーズ発掘試験Aに採択
- 2012年度 長野県テクノ財団ナノテク技術商品化支援事業に採択
- 2018年度 JST A-STEP機能検証フェーズに採択
- 2019年度 JST A-STEP機能検証フェーズに採択
- 2021年度 NEDO 新技術先導研究プログラム エネルギー・環境新技術先導研究プログラムに採択

お問い合わせ先

東京理科大学
研究戦略・産学連携センター
U R A 是成 幸子

T E L 0 3 - 5 2 2 8 - 7 4 3 1

F A X 0 3 - 5 2 2 8 - 7 4 4 2

e-mail ura@admin.tus.ac.jp