

平成21年6月23日現在

研究種目：基盤研究（C）	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19550155	
研究課題名（和文）	乾式法によるホタテ貝殻セラミックス薄膜の作製とその水質浄化機能に関する研究
研究課題名（英文）	Studies on the Preparation of the Thin Film of Scallop Shell Ceramics by Dry-Method and the Effects on Improvement of the Quality of Water
研究代表者	
	古崎 睦 (FURUSAKI ATSUSHI)
	旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・教授
	研究者番号：40280317

研究成果の概要：

「高周波スパッタリング法」により CaO 薄膜を形成し、成膜条件がその構造や形態、膜厚に及ぼす影響を検討した。その結果、スパッタ時間とともに薄膜は Ca(OH)₂ 単一相から CaO との混合相に変化すること、高周波電源出力はほとんど影響を及ぼさないこと、基板温度が高いと Ca(OH)₂ のピークが消失し非晶質膜となること、などがわかった。

また、1000℃で焼成した貝殻小片を模擬汚染水（60ppm-COD）中に浸漬すると、COD 値は最大 50%程度まで減少することが確かめられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高周波スパッタリング、酸化カルシウム薄膜、ホタテ貝殻、水質浄化

1. 研究開始当初の背景

北海道や青森県において大量に排出・廃棄されているホタテ貝殻の有効利用を目指し、多くの機関で様々な研究が展開されている。

研究の進展とともに、貝殻を焼成して得られる「貝殻セラミックス」が多くの興味ある機能を有することが明らかとなってきたが、その大部分は現象論に留まっていて、機能発現の機構は十分に解明されていない。

また一方、貝殻セラミックスを種々の基板や基質上へ固定化する技術が十分に確立されておらず、環境浄化材としての応用を考

たとき、その用途が限定されたものになっていた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では (1) 「高周波スパッタリング法」によって酸化カルシウム薄膜を形成し、その際の成膜条件が膜の構造や形態、膜厚に及ぼす影響を明らかにする、(2) 得られた材料を水質浄化材として応用し、COD に対する浄化能を検証するとともに、浄化メカニズムを検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 酸化カルシウム薄膜の形成

小型高周波スパッタリング装置 (ULVAC RFS-200) を用いて、ガラス基板上に酸化カルシウム薄膜を形成した。ターゲット材には高純度炭酸カルシウムの成型体 (80mmφ) を用い、成膜条件として、スパッタ時間 (20~100 分)・高周波電源出力 (50~125W)・基板温度 (加熱なし~350°C) を変化させた。

(2) 薄膜のキャラクタリゼーション

作製した薄膜は、X線回折装置 (Rigaku Geigerflex RAD-B) により構造および結晶性を調べ、また、走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-5200) にて表面形態および膜厚を観察・測定した。

(3) 水質浄化試験

当初は(1)で調製した薄膜を用いて試験を行う予定であったが、成膜装置の搬入が遅れたため、貝殻の粉砕片を用いて検証を行った。未焼成または1000°Cで1時間焼成した貝殻小片 (短径4~10mm) 0.2~2kgをナイロン製網に入れ、所定COD値 (60ppm±5ppm) に設定した模擬汚染水60L中に浸漬した。一定時間毎にサンプリングし、過マンガン酸カリウム滴定法に従ってCODの経時変化を測定した。なお、COD汚染源としては、食酢・醤油・合成洗剤を用いた。

4. 研究成果

(1) 酸化カルシウム薄膜の構造等に及ぼす成膜条件の影響

① スパッタ時間の影響

図1は、スパッタ時間を20~100分まで変化させたときの薄膜のX線回折パターンである (高周波電源出力100W・基板加熱なし)。

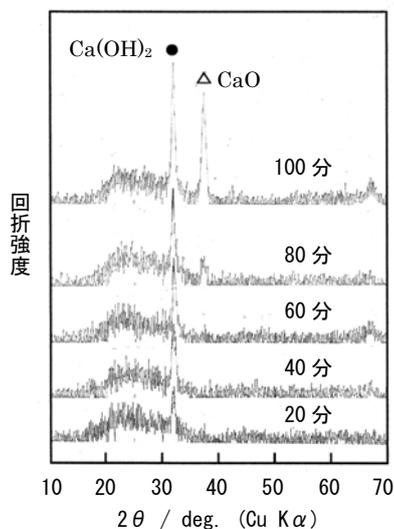


図1 薄膜の構造に及ぼすスパッタ時間の影響

スパッタ時間が長くなると、初め水酸化カルシウムの単一相であった膜が酸化カルシウムとの混合相に変化し、その後時間とともに両相が成長していく様子が認められた。電子顕微鏡観察によれば、20→100 分間のスパッタで得られた膜厚は0.65→1.05 μmへと増加しており、いずれも比較的平滑な連続膜であることが確かめられた。

スパッタ時間100分で作製した薄膜の電子顕微鏡写真を図2に、スパッタ時間と膜厚の関係を図3に示す。

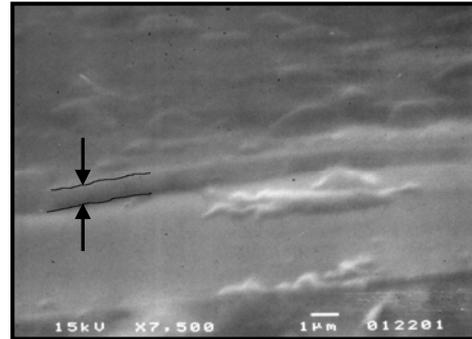


図2 スパッタ時間100分で作製した酸化カルシウム薄膜の電子顕微鏡写真 (高周波電源出力100W・基板加熱なし)

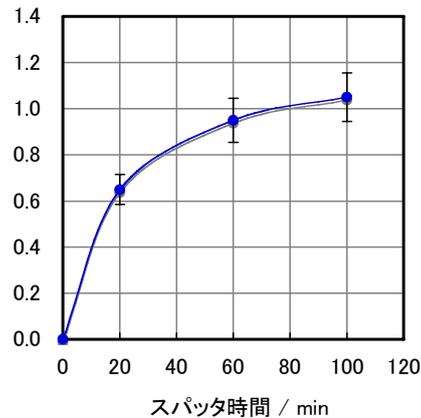


図3 スパッタ時間と膜厚の関係 (高周波電源出力100W・基板加熱なし)

これらの結果より、スパッタ時間による薄膜構造の変化は、膜厚の増加に伴って雰囲気中に存在する水蒸気の膜内部への拡散が阻害され、水酸化カルシウムへの転換が進まなくなったことを反映していると考えられる。

なお、基板の加熱 (温度制御) を行わなくても、スパッタの進行とともに基板の温度は自然に上昇し、20 分間のスパッタで 177°C、100 分のスパッタで 242°Cまで温度が上昇した。

② 高周波電源出力の影響

図4は、高周波電源の出力を50~125Wま

で変化させたときの薄膜の X 線回折パターンである(スパッタ時間 60 分・基板加熱なし)。

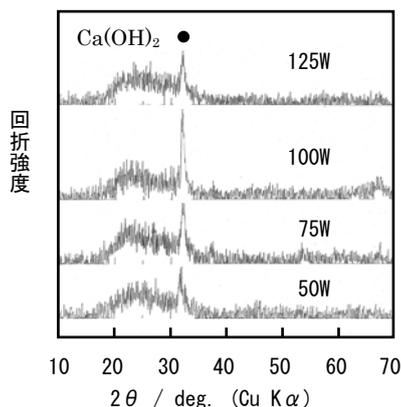


図 4 薄膜の構造に及ぼす高周波電源出力の影響

電源出力を増加させても膜の構造や結晶性に大きな変化は見られず、膜厚については約 0.85→1.15 μm へと微増する傾向が認められた。また、①と同様に、スパッタの進行とともに基板温度が自然に上昇し、最終的に 50W では 125°C、125W では 240°C まで上昇した。

③ 基板温度の影響

図 5 は、基板を加熱なし(但し、自然に 239°C まで上昇) ~ 350°C まで加熱制御したときの薄膜の X 線回折パターンである(スパッタ時間 60 分・高周波電源出力 100W)。

275°C までは明確な水酸化カルシウム単一相のピークが認められたが、300°C を超えると途端にそのピークは消失し、非晶質の膜となることがわかった。このとき、基板温度によらず膜厚は約 0.75 μm でほぼ一定であり、表面形態にも大きな変化は認められなかった。

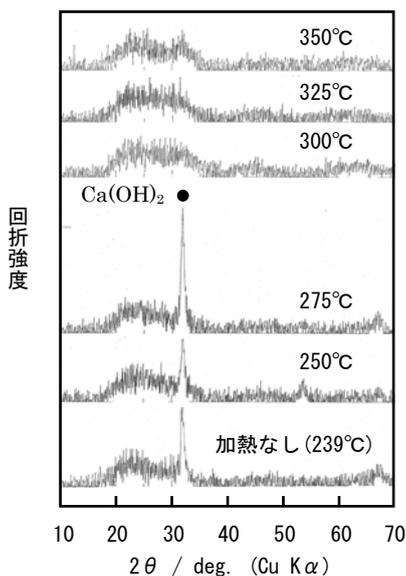


図 5 薄膜の構造に及ぼす基板温度の影響

(2) 水質浄化試験

蒸留水に適量の食酢を添加して COD 初期値を約 60±5ppm に設定した「模擬汚染水」中に、未焼成および 1000°C 焼成貝殻を投入・浸漬した際の COD 変化を図 6 および図 7 に示す。

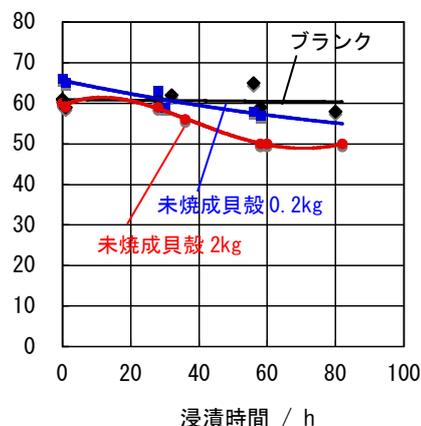


図 6 未焼成貝殻を浸漬した際の COD の経時変化

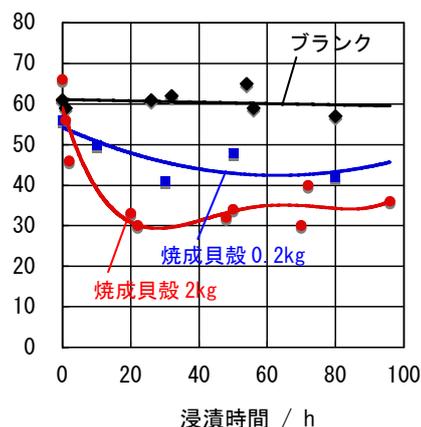


図 7 1000°C 焼成貝殻を浸漬した際の COD の経時変化

模擬汚染水中に未焼成貝殻を浸漬しても COD の顕著な減少は認められなかったが(図 6)、1000°C 焼成貝殻を浸すと直ちに減少し始め、本条件下では 20 時間程度で最大 50% 程度まで減少することが確認された(図 7)。また、汚染源として醤油や合成洗剤を用いた場合にもほとんど同様の傾向が観察された。

しかし、本研究の期間内においては、この COD 減少の機構を解明するには至っておらず、今後の詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

- ① 天正利明・古崎 睦、静水系におけるホタテ貝殻の COD 低減能、北海道支部 2007 年夏季研究発表会、平成 19 年 7 月、旭川

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古崎 睦 (FURUSAKI ATSUSHI)
旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・
教授
研究者番号：40280317

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし