

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19130

研究課題名（和文）溶融塩電解を利用した二酸化炭素と水からの革新的常圧ダイヤモンド合成

研究課題名（英文）Novel synthesis method of diamond from carbon dioxide and water under ambient pressure by using molten salt electrolysis

研究代表者

野平 俊之（Nohira, Toshiyuki）

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：00303876

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンドは、一般的に、高圧高温合成法や気相合成法で合成されており、常圧液体からの合成例は知られていなかった。本研究では、常圧下において溶融塩という液相からダイヤモンドの電解合成を検討した。その結果、顕微ラマン分光によりダイヤモンドの形成を確認した。ダイヤモンドを合成する最適電解条件についても有用な情報を得ることが出来た。さらに、原料として二酸化炭素と水を用いる方法についても検討し、その可能性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、ダイヤモンドは高圧高温合成法や気相合成法で合成されており、常圧液体からの合成例は知られていなかった。本研究では、液相である溶融塩を用いて常圧下でのダイヤモンド合成を達成しており、学術的に価値が高い。さらに、原料として二酸化炭素と水を用いる可能性も確認した。これは、新たな二酸化炭素固定法としての展開が期待できるため、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：Generally, diamond is synthesized by high temperature and high pressure (HPHT) method or chemical vapor deposition (CVD) method. So far, there are no reports concerning the diamond synthesis from liquid phase under ambient pressure. In the present study, the author investigated the electrolytic synthesis of diamond from molten salt (liquid phase) under ambient pressure. As the result, the synthesis of diamond was confirmed by micro Raman spectroscopy. The author also obtained useful information concerning the optimal electrolysis condition for diamond synthesis. Finally, the author confirmed the possibility of using carbon dioxide and water as the raw materials for diamond.

研究分野：電気化学

キーワード：ダイヤモンド 電解合成 溶融塩

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) ダイヤモンドは、一般的に、高温高压合成法や気相合成法で合成されており、常圧液体からの合成例は知られていなかった。一方、炭酸イオンを含む高温熔融塩中において、炭素粉末や炭素膜などが電解により合成できることは知られていた。このような背景のもと、先行研究として、挑戦的萌芽研究(課題番号 24655192、2012~2013、研究代表者：野平俊之、課題番号 15K13807、2015~2016、研究代表者：野平俊之)において、熔融 LiCl-KCl 系に KOH および K_2CO_3 を添加した浴中でダイヤモンドの電解合成を検討した。その結果、顕微ラマン分光によりダイヤモンドの形成を確認した。しかし、ダイヤモンドのみを効率的に合成する最適電解条件や反応メカニズムの詳細は未だ明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

(1) 上記の先行研究を踏まえ、本研究では、この新規なダイヤモンド電解合成法の最適電解条件を明らかにし、二酸化炭素と水から合成できる可能性を示すことを目標とした。具体的には、熔融 LiCl-KCl- K_2CO_3 -KOH 系において、炭素電析と水素発生が同時に進行し、ダイヤモンドが生成しやすい条件を明らかにすることを目的に検討を行った。主に電解電位の影響について検討し、さらに実験温度を 923、973、1023 K と変化させてその影響も調べた。また、基板の種付け処理法として、従来の粒径約 1 μm のダイヤモンドパウダーに加えて、粒径 10 nm 以下のものを使用した。これにより、種付け処理の残留ダイヤモンドと生成ダイヤモンドを明確に区別できるようにした。さらに、熔融塩中に CO_2 および H_2O を導入する初期検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 熔融塩としては、共晶組成熔融 LiCl-KCl (58.5 : 41.5 mol%) を用い、アルミナ製のつぼ(外径 90 mm × 内径 84 mm × 高さ 120 mm) に入れた。なお、塩は予め 180°C において真空乾燥を 3 日間行った。つぼを真空引き可能な石英製円筒容器に入れ、200 mL min^{-1} の流量で高純度アルゴンガスを流すことで、内部をアルゴン雰囲気とした。実験温度は 923、973、1023 K で行った。

(2) サイクリックボルタンメトリーの際の作用極には、フラッグ型 Ni 電極(フラッグ部分：直径 3.0 mm、厚さ 0.2 mm の円板、リード部分：直径 0.2 mm の細線)を用いた。定電位電解の際の作用極には、Ni 板電極(8 mm × 5 mm × 0.2 mm もしくは 5 mm × 5 mm × 0.2 mm)を用いた。対極にはグラッシーカーボン棒(直径 3 mm)を、参照極には Ag^+/Ag 電極を用いた。ただし、電位は全て Ni 線上に析出させた Li 金属の電位 (Li^+/Li) で校正した。

(3) 定電位電解に用いた Ni 基板は、前処理としてダイヤモンドパウダー(粒径約 1 μm もしくは 10 nm 以下)を用い種付け処理を行い、基板に残留したダイヤモンドパウダーは超音波洗浄により除去した。種付け処理後の基板には、ごくわずかなダイヤモンドしか残留していないことを顕微ラマン分光により確認した。

(4) 電析物の分析は、FE-SEM (HITACHI, SU8020) もしくは SEM (Thermo Fischer Scientific, Phenom Pro)/EDX (HORIBA, EMAX Evolution)、顕微レーザーラマン分光装置(東京インストルメンツ、Nanofinder 30、励起レーザー波長 $\lambda = 633 \text{ nm}$)を用いた。

4. 研究成果

(1) 温度 973 K の熔融 LiCl-KCl- K_2CO_3 (0.2 mol%)-KOH (2.0 mol%) 中において得られたボルタモグラムの図 1 (a) に示す。電位走査速度は 100 mV s^{-1} である。なお、図 1 (b) には 1.0-1.4 V の範囲を拡大したボルタモグラムの示してある。比較のために、ブランク、 K_2CO_3 (0.2 mol%) のみ添加、KOH (2.0 mol%) のみ添加の結果も併せて載せてある。1.4 V よりも卑な電位では、 K_2CO_3 と KOH のいずれか片方のみを添加した場合よりも電流が大きくなっている。この増加は、炭素析出と水素発生が同時に起こっているためと考えられる。

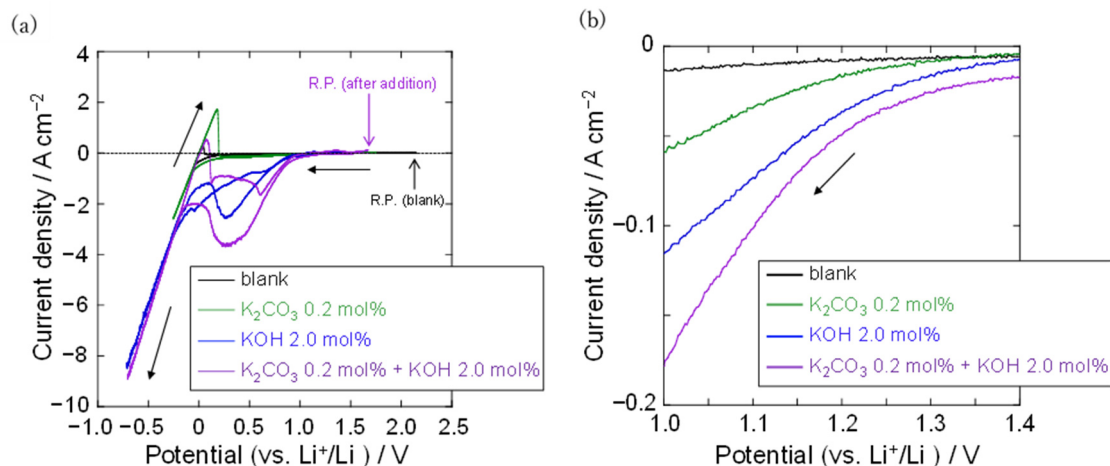


図 1 熔融 LiCl-KCl- K_2CO_3 -KOH 中におけるフラッグ型 Ni 電極のサイクリックボルタモグラム。

(2) サイクリックボルタンメトリーの結果を踏まえ、同じ溶融 $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$ (0.2 mol%)- KOH (2.0 mol%) 中において定電位電解を行った。作用極には、粒径約 $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドパウダーを用い、手で種付け処理を行った Ni 板(長さ $8\ \text{mm} \times$ 幅 $5\ \text{mm}$)を用いた。電解電位は 1.00 – $1.20\ \text{V}$ (vs. Li^+/Li) に設定し、電気量密度が $15\ \text{C cm}^{-2}$ に達するまで電解を行った。図 2 に、各基板の外観を電解前後で比較して示す。 $1.00\ \text{V}$ と $1.05\ \text{V}$ で電解した基板からは、一面に黒色の電析物が確認された。ただし、水洗による電析物の剥離が一部で見られた。 $1.10\ \text{V}$ と $1.13\ \text{V}$ で電解した基板からは、ほぼ一面に黒色の電析物が確認されたが、赤丸で示す位置に、水洗前から黒色でない部分も一部確認された。 $1.15\ \text{V}$ と $1.20\ \text{V}$ で電解した基板からは、一面に淡い黒色の電析物が確認された。

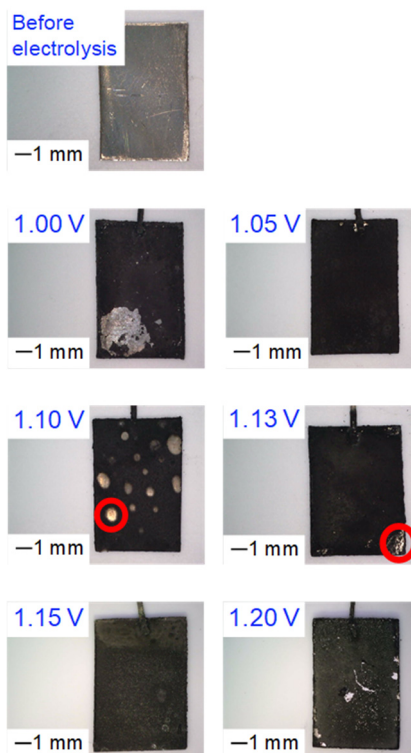


図 2 電解前および電解後の基板の外観。

(3) 次に、各電解基板の黒色部分で得られた顕微ラマン分光スペクトルを図 3(a) に示す。視覚的にわかりやすくするため、一部のスペクトルを 5 倍あるいは 10 倍に拡大している。全ての基板から、D-band (1310 – $1350\ \text{cm}^{-1}$) および G-band (1560 – $1600\ \text{cm}^{-1}$) の位置にブロードなピークが検出され、黒色の電析物がアモルファスカーボンであることが示唆された。筆者らの先行研究においても $1.0\ \text{V}$ と $1.1\ \text{V}$ の電解において、アモルファスカーボンの析出が報告されており、本実験においても同様の結果となった。また、 $1.10\ \text{V}$ と $1.13\ \text{V}$ で電解した基板で観察された、水洗前から黒色でなかった部分(図 2 の赤丸)で得られた顕微ラマン分光スペクトルを図 3(b) に示す。両基板から $1332\ \text{cm}^{-1}$ に鋭いピークが検出され、ダイヤモンドの電解合成が確認された。

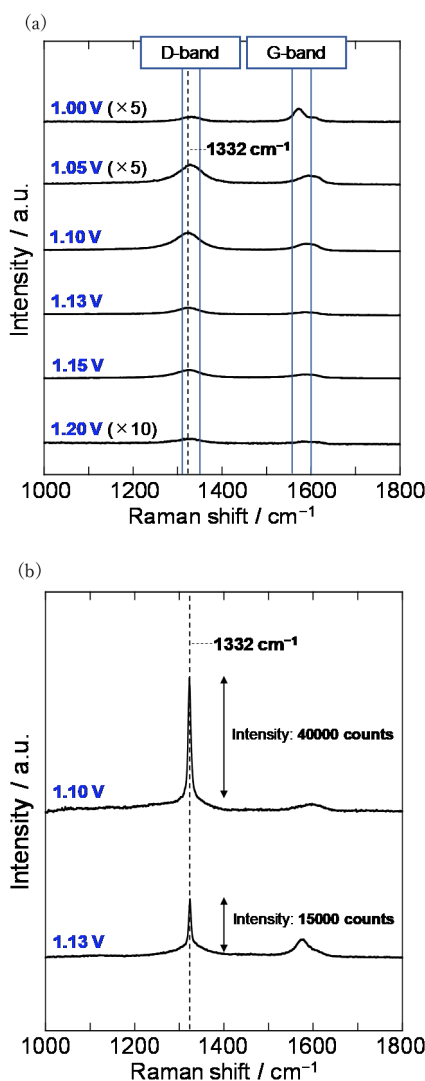


図 3 電解基板のラマンスペクトル。

(4) ダイヤモンドに特有なラマンピークが特に強く検出された $1.10\ \text{V}$ の基板に対し、マッピング分析を行った(図 4(a))。ここでは、 $50 \times 50\ \mu\text{m}$ の正方形の領域を定め、領域内を 25×25 の合計 625 の領域に区切って行った。分析対象の波長領域として、 $1332\ \text{cm}^{-1}$ 付近の 1320 – $1340\ \text{cm}^{-1}$ の範囲におけるピーク強度を明色で表している。また、マッピング内に示した矢印の先に存在する、赤い領域の中心部で得られたラマンスペクトルを、図 4(b) に示す。この結果よりダイヤモンドが密集して生成していることが予想される。

(5) 図 4 でマッピング分析を行った付近を FE-SEM により観察した(図 5(a))。最大粒径が約 $800\ \text{nm}$ 程度の多数の角ばった析出物が観察された。また、同じ領域について、EDX で炭素の元素分析を行った結果を図 5(b) に示す。白丸の領域に炭素が密集しており、基板の Ni 以外の元素は検出されなかった。以上の結果から、観察された角ばった析出物は炭素のみで構成されることが確認された。ラマン分光によるダイヤモンドに特有なピークと SEM による角ばった形状が同時に確認されたため、析出物がダイヤモンドであると同定できる。以上の結果から、 $1.10\ \text{V}$ の定電位電解によって最大粒径が約 $800\ \text{nm}$ 程度のダイヤモンドが生成することが確認された。

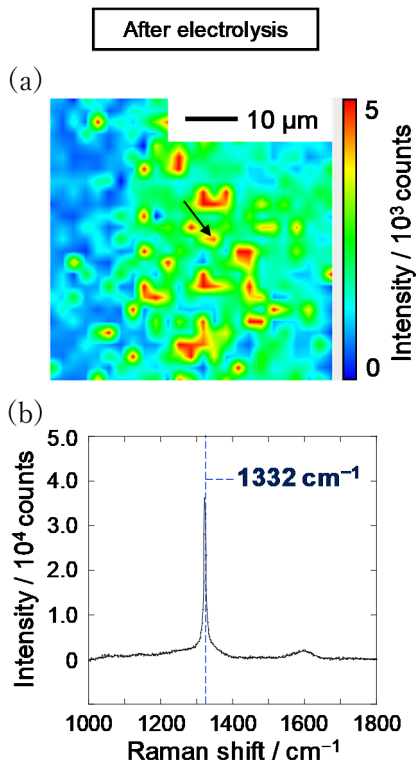


図4 電位 1.10 V の電解基板の (a) ラマンマッピング、(b) ラマンスペクトル。

(6) 以上の結果を踏まえ、種付け処理に粒径 10 nm 以下のダイヤモンドパウダーを用いて Ni 基板を準備し、973 K において同様の電解を行った。電解電位は、上記(3)において、最も強いラマンピークが観測された 1.10 V とし、電気量も同じ 15 C cm^{-2} とした。試料内の一部分を顕微ラマン分光で分析した結果を図 6(a) に示す。上記(3)と同様に、ダイヤモンドに帰属される鋭いピークが観測され、ダイヤモンドの生成が示された。また、図 6(b) および (c) は、それぞれ、ピークが得られた位置の SEM 像と EDX マッピングの結果を示す。最大粒径約 $1.5 \mu\text{m}$ 程度の角ばった析出物が多数存在しており、炭素のみから構成されていることが分かった。今回の結果より、粒径 10 nm 以下のダイヤモンドパウダーで種付け処理を行った場合でも、ダイヤモンドが生成することが確認された。

(7) 化学気相合成法では、通常 1273 K 以上においてダイヤモンドが合成されている。そのため、電解合成においても、浴温度の高い方がダイヤモンドの合成に有利な可能性がある。そこで、923、973、1023 K の各温度において検討を行うこととした。まず、熔融 LiCl-KCl に K_2CO_3 (0.05 mol%) のみを添加して、各温度でサイクリックボルタメトリーを行った。図 7(a) に 1.0–1.4 V の電位領域におけるボルタモグラムを示す。浴温度の上昇に伴って炭酸イオンの還元電流が増加していることが分かる。次に、熔融 LiCl-KCl- K_2CO_3 (0.05 mol%) -KOH (2.0 mol%) 中において得られたボルタモグラム図 7(b) に示す。こちらも温度の上昇に伴って還元電流が増加し、1.4 V よりも卑な電位で炭素析出と水素発生が同時に進行していると考えられる。

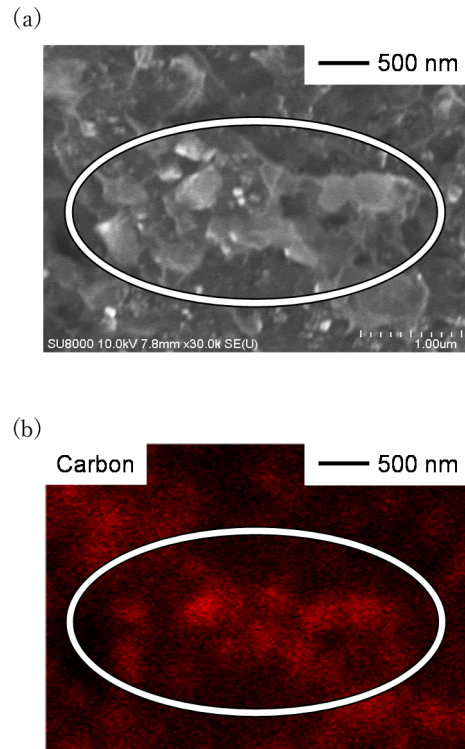


図5 電位 1.10 V の電解基板の (a) FE-SEM 像、(b) EDX 炭素マッピング。

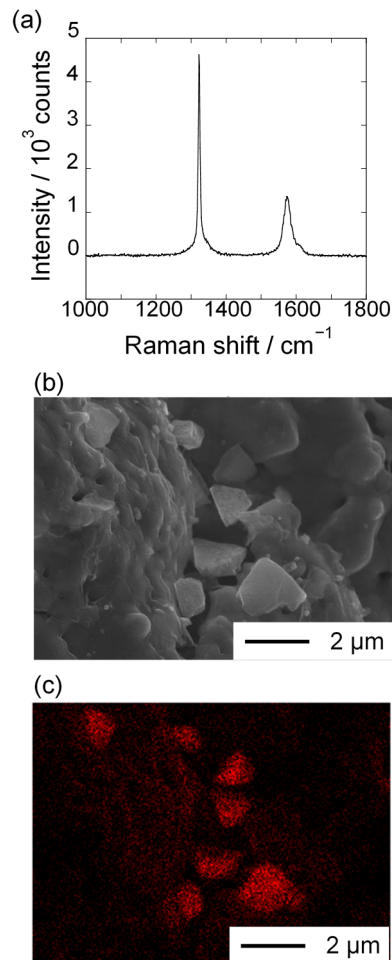


図6 電位 1.10 V の電解基板の (a) ラマンスペクトル、(b) FE-SEM 像、(c) EDX 炭素マッピング。種付け処理に粒径 10 nm 以下のダイヤモンドパウダーを使用。

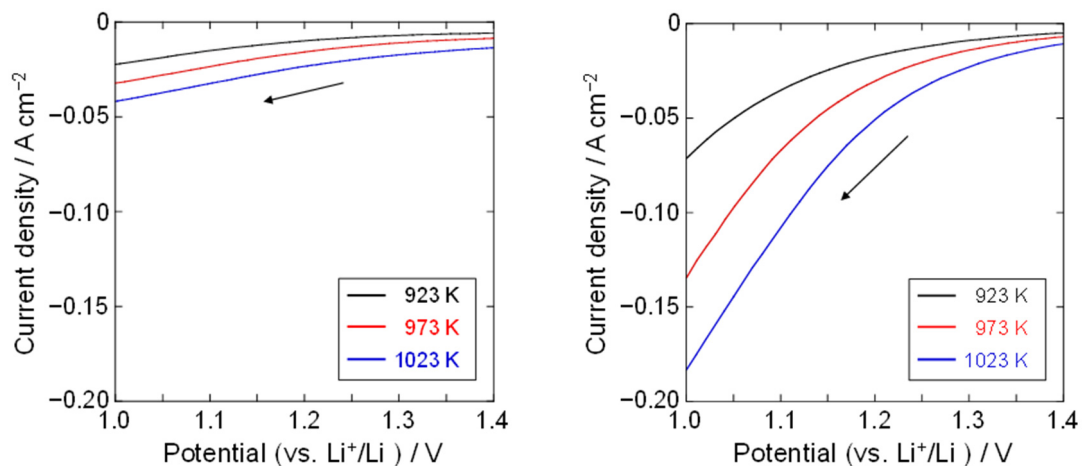


図7 各温度におけるフラッグ型Ni電極のボルタモグラム。(a) LiCl-KCl-K₂CO₃ (0.05 mol%)、(b) LiCl-KCl-K₂CO₃ (0.05 mol%)-KOH (2.0 mol%)。

(8) まず、923 Kの浴中において、電解電位を1.00, 1.05, 1.10 Vに設定し、定電位電解を行った。各電解基板を顕微ラマン分光により分析した結果、全ての基板の大部分においてアモルファスカーボンに特有なD-bandとG-bandの位置にブロードなピークが検出された。さらに各基板を詳細に分析したところ、1.10 Vで電解した基板についてのみ、ダイヤモンドに特有のピークが観測された。具体的には、図8(a)に示した外観の赤い矢印で示した部分を分析した結果、図8(c)に示すようなピークを得た。

次に、973 Kにおいても同様の検討を行った。図8(b)に外観を示すが、1.10 Vで電解した基板について、赤い矢印の位置をラマン分析した結果、図8(c)に示すように、鋭いダイヤモンドピークが検出された。ここで、923 Kの結果と比べると、その強度が大きいことが分かる。また、マッピング分析によりダイヤモンドピークが検出される領域も多いことが分かった。以上より、高温である973 Kの方がダイヤモンド合成に適していると考えられる。

さらに高温の1023 Kの浴中においても同様の検討を行った。電解基板の外観を目視で観察したところ、全ての基板で黒色のカーボンが析出していることが示唆された。次に、顕微ラマン分光により分析した結果、全ての基板において、アモルファスカーボンに特有なD-bandとG-bandの位置にブロードなピークが検出された。ただし、様々な箇所を詳細に分析してもダイヤモンドのピークは検出されなかった。

以上、今回検討した条件範囲では、923 Kおよび973 Kでダイヤモンドの形成が確認され、1023 Kでは確認されなかった。

(9) 最後に、熔融LiCl-KClにLi₂Oを添加した系に、CO₂ガスの導入を試みた。電気化学測定の結果、CO₃²⁻イオンが存在することが示された。次に、H₂Oの導入を試みたところ、電気化学測定によりOH⁻イオンの存在が示唆された。以上より、LiCl-KCl-K₂CO₃-KOHと同じ状態の浴が準備できることが示され、二酸化炭素と水からダイヤモンドが合成できる可能性を確認した。

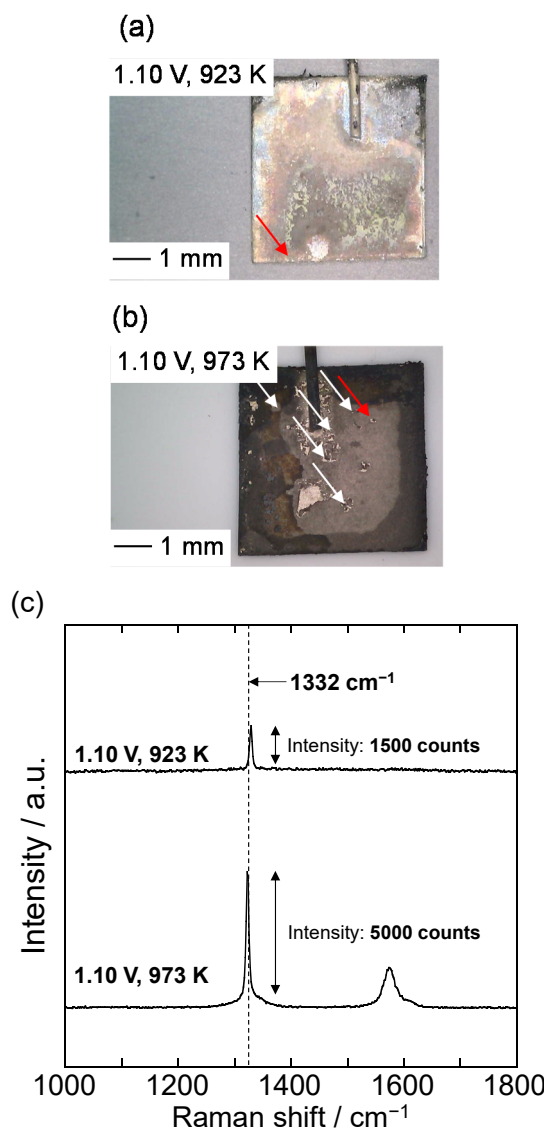


図8 (a) 923 K、1.10 Vの電解基板の外観、(b) 973 K、1.10 Vの電解基板の外観、(c) 赤い矢印で示した箇所におけるラマンスペクトル。種付け処理に粒径10 nm以下のダイヤモンドパウダーを使用。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 丸山誠悟, 安田幸司, 野平俊之
2. 発表標題 熔融LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH系におけるダイヤモンド電解合成の電解電位依存性
3. 学会等名 第50回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山誠悟, 安田幸司, 野平俊之
2. 発表標題 熔融LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH系におけるダイヤモンド電解合成
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸山誠悟, 安田幸司, 野平俊之
2. 発表標題 熔融LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH系におけるダイヤモンド電解合成の温度依存性
3. 学会等名 第50回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seigo Maruyama, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Electrochemical Synthesis of Diamond in Molten LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH
3. 学会等名 2nd Nucleation and Growth Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----