

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年6月6日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550232

研究課題名 (和文) 電解によるダイヤモンド合成とその形成機構の解明

研究課題名 (英文) Electrochemical formation of diamond

研究代表者

後藤 琢也 (GOTO, Takuya)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：60296754

交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000 円、(間接経費) 1,140,000 円

研究成果の概要 (和文)：本研究では、電解によるダイヤモンド合成とその形成機構の解明を目的とした検討を行った。カーバイドイオンの酸化反応： $C_2^{2-} \rightarrow 2C + 2e^-$ によって、結晶質炭素が得られ、さらにこの得られた試料の顕微ラマン分析から、 $sp^3$ を持つ炭素（ダイヤモンド様炭素）が存在することを明らかにした。特に、作用極に金を用い、塩化物浴もしくはフッ化物浴いずれの電解質中においても、2.4 V より貴な電位で短時間電解することにより非平衡反応場を誘起することで、 $sp^3$ 炭素結晶（ダイヤモンド結晶）の発生頻度が増加することを明らかにした。また、電解を開始から 0.05 秒以降に、炭素結晶が生成していることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：Diamond has discriminative properties, such as electrical insulator and super high hardness material, and diamond plays a greater role not only in jewelry but also in industrial use. Electrochemical formation of diamond has been developed by anodic reaction of carbide ion according to the reaction:  $C_2^{2-} \rightarrow 2C + 2e^-$ . In particular, the effects of applied potential on the carbon morphology and the initial stage of carbon formation were investigated. Polyhedral shape of carbon was obtained at more positive potential than 2.4 V on Au wire. The polyhedral shape of carbon was determined as diamond by Raman spectroscopy. Results of chronoamperometry and SEM observation implied that double layer charging and carbon formation occur simultaneously.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業化学

キーワード：熔融塩、 $sp^3$ 炭素、非平衡反応場

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドの主たる合成法として、種々の気相法による合成が実用化されている。いずれの方法においても、反応部は、高温もしくは高圧な状態を維持する工夫がなされている。一方、電解によるダイヤモンド合成も若干報告されており、例えば、2電極をアルコール中に浸漬し、これに超高電圧を印加し、急激に反応を進行させることで、局所的な高温高圧が達成でき、ダイヤモンドが得られたという報告例がある。その他、高圧を得るためにダイヤモンドアンビルを用いる方法や、

ダイナマイトによる方法などもある。このように、ダイヤモンド合成には、高温高圧が必要であり、合成の際に高温・高圧を得るような工夫がなされている。一方熔融  $LiCl-KCl - K_2CO_3$  中(450°C)で、金属電極を陰分極させることで、 $CO_3^{2-} + 4e^- \rightarrow C + 3O^{2-}$ 左記の電気化学反応により、炭素が得られることが報告されている[島田隆、吉田紀之、伊藤靖彦、電気化学, 59, No.8, p.701 (1991)]。応募者らのグループは、上記の反応を利用したアルミニウム上への緻密な炭素膜被覆に関する検

討を行っていた。この検討の中で、電解後にアルミニウム表面が、均質な炭素膜で覆われていることと、部分的に1  $\mu\text{m}$  程度の析出物が形成していることを観測した。この試料を顕微ラマンにより分析した結果、ダイヤモンド結合に由来するラマンピークが観測された。これらのことから、得られた炭素結晶が、ダイヤモンド結晶核であることを示唆する結果が得られた。このような通常の定電位電解により、ダイヤモンドが得られた報告例はなく、その形成メカニズムを検討する必要がある。また、形成のメカニズムが明らかになれば、得られた知見を基に、本電解手法を新たなダイヤモンド合成プロセスへと展開することが期待でき、本研究を以下の通り行った。

## 2. 研究の目的

一般にダイヤモンドの合成には、高温高压を必要とする。一方、電気化学的に界面のポテンシャル場を変化させたとき、その変化は、界面近傍のナノスケール空間に集中し、その結果、界面において極限的な場が実現し、ダイヤモンドが得られたことが考えられるが、何らその形成過程は、解明されていない。

そこで、この現象の解明を目的として、種々の条件で電解を行い、材料科学的、電気化学的解析により、ダイヤモンドの電気化学的生成過程と電解条件との関係を明らかにする。さらに、得られた知見を、半導体基板上に核生成密度の高いダイヤモンドを合成するプロセスへと展開する。そのために、主に以下の(1)から(3)について検討した。

(1) 熔融塩中におけるダイヤモンドの電気化学的生成について、カソード反応による合成とアノード反応による生成の二通りの電解法について検討を行った。その際の電位・電流の応答と、得られた結晶のマイクロ組織および物性を定量的に分析・評価することで、電解条件が結晶生成・成長プロセスの素過程に及ぼす影響を検討した。

(2) カーバイドイオンの陽極反応による電析炭素の形態制御を目的とし、電解パラメータと得られた炭素の形態の関係について検討した。

(3) より緻密なダイヤモンド形成のための電解条件の探査を目的として、特に、電化質としている熔融塩を塩化物からフッ化物にすることで、炭素源であるカーバイドイオンの溶解度を大きくすることで、ダイヤモンド核の形成条件に与える影響について検討を加えた。

## 3. 研究の方法

電解質には、LiCl-KCl もしくは LiF-KF(52:48 mol%)を Ar 雰囲気下で溶融させ、炭素源としてカソード電解では  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、アノード電解では  $\text{CaC}_2$  を添加したものをを用いた。参照極には Ag(I)/Ag 電極を用い、カソード電解では対極は GC 棒、作用極は Al 線を、アノード電解では対極に Al 板、作用極に W 線、Au 線、SUS-316 線を用いた。

なお、実験における全ての電位は塩化物浴を使用した際には、Li(I)/Li 電極基準で、フッ化物浴を使用した際には、K(I)/K 電極基準でそれぞれ校正した。

すべての電気化学測定は、3 電極方式で行い、電極反応解析には、サイクリックボルタメトリー、クロノアンペロメトリー等を行い、電解による炭素核発生様式についての検討を行った。得られた試料の分析には、表面形態観察には、FE-SEM を、

結晶性については、TEM を用い、観察を行った。元素分析は、EDS により行った。さらに、炭素の結合状態の観測は、顕微ラマン分析により行った。

## 4. 研究成果

(1) 熔融塩電解法によるダイヤモンドの形成条件について初期的検討を行った。具体的には、電解の核形成の初期段階において、形成される炭素核には  $\text{sp}^2$  結合を持つものと  $\text{sp}^3$  結合を持つものが存在するが、 $\text{sp}^3$  結合を持つ炭素核が多く形成される電解条件の探査を、カソード電解、アノード電解の二種類の電解法により得られる炭素核の状態と電解条件の関係について、比較検討を加えた。

カソード電解によって得られた試料を SEM により観察したところ 500 nm ~ 2  $\mu\text{m}$  の不定形の結晶核の形成が確認され、EDS 分析結果より炭素であることを確認した。結晶核の形態は他にも、粒状や四面体、フィルム状、紐状が観察されたが、ダイヤモンドの形態を示す結晶核は観察されなかった。

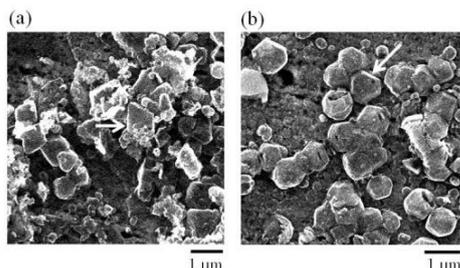
アノード電解によって得られた試料を SEM により観察したところ、SUS を作用極として用いた場合には、50 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  の炭素の結晶核が鱗片状や波状に形成された。

W 線の場合には、1 ~ 3  $\mu\text{m}$  の不定形の炭素結晶核の形成を確認し、結晶核以外の平坦な表面からも炭素が検出され、炭素薄膜の形成が示唆された。SUS 及び W 線のどちらについてもダイヤモンドの形態を示す結晶核の形成は確認できなかった。

Au を作用極として、電解を行った場合では、0.5 秒と 5 秒では 100 nm ~ 500 nm の球状、粒状、不定形の炭素結晶核の形成が僅かであるが確

認められた。

0.1 秒間電解を行った場合では、約 1  $\mu\text{m}$  の八面体や多面体の炭素結晶核が観察され(図 1)、ダイヤモンド形成の可能性が示唆された。



(電解条件:  $\text{CaC}_2$  1.0 mol%, 2.9 V, 0.1 s)

図 1. 電析した結晶核の SEM 像及び EDS 分析結果

(2) クロノアンペログラムから核形成の検討を行った。カソード電解についてはクロノアンペログラムのピークと核形成に相関があることが分かっている<sup>2)</sup>。本研究における実験から、アノード電解についても核発生・核成長に起因するピークと実際の核形成との間に相関が確認された。

さらに、2.9 V においてクロノアンペログラムを検討したところ、従来、電気2重層の充電が行われていると考えられている電解開始後 0.05 s という電解初期においても既に、電析炭素の結晶が形成されていた。このような現象は、電解過電圧が十分に大きい時に限って観測された。また、更に、電解時間を延ばすことで、電解初期に発生した炭素エンブリオ 0.1 s あたりまで逐次的に起きる様子を確認することができた。さらに、この条件で定電位電解を行った場合、主に平滑及び球状の炭素が得られたが、電極の一部に四面体や八面体等のダイヤモンド状の炭素を観察することができた。また、Pt で Au 線を薄くコーティングすることにより、準安定相であるダイヤモンド状の炭素が再現性良く得ることができた。

(3) 上述までの検討から、カーバイドイオン濃度が大きい電解浴で金を作用極として用いて電解することで、効率よくダイヤモンドが得られる可能性が明らかになった。そこで、電解浴として、LiF-KF(52:48 mol%)を用い、 $\text{CaC}_2$  添加前後で走査速度を 10 mV/s としてリニアスイープボルタンメトリを行った所、添加後において、2.5 V vs.K(I)/K より貴な電位で酸化電流が観察されたため、 $\text{C}_2^{2-}$  のアノード反応  $\text{C}_2^{2-} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{e}^-$  が起きていると示唆される。また、 $\text{CaC}_2$  1.0 mol% 添加時では、LiCl-KCl と比べ約 35 倍、酸化電流密度が大きく、LiF-KF の方が溶解度が大きい事が示唆された。

電解電位 3.6 V vs.K(I)/K、電解時間 0.8 s とし、 $\text{CaC}_2$  添加量を 0.1, 0.5, 1.0 mol% として定電位電解を行い、SEM・EDS 分析をした所、

それぞれに炭素と示唆される数 10 nm, 100 nm, 500 nm 程度析出物を観察した。添加量の増加に伴い多くの核形成が起き、合体して大きくかつ密に成長したと考えられる。

$\text{CaC}_2$  添加量 1.0 mol%、電解時間 0.8 s とし、電解電位を 2.9, 3.3 V vs.K(I)/K に設定して定電位電解を行い、SEM・EDS 分析をした所、多面体の炭素の析出物が観察された(図 2)。これらのサンプルのラマンスペクトルを図 3 に示す。図 3 の範囲 a に、D バンド( $1360 \text{ cm}^{-1}$ )とダイヤモンドピーク( $1332 \text{ cm}^{-1}$ )とを重ね合わせたように見えるラマンスペクトルが観察された。この結果から、この 2 つの電位で電解した Au 線上にはダイヤモンドとグラファイトが共存していると示唆される。

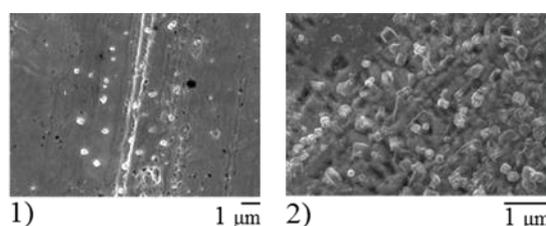


図 2 定電位電解した Au 線の SEM 画像

1) 電解電位 2.9 V vs.K(I)/K

2) 電解電位 3.3 V vs.K(I)/K

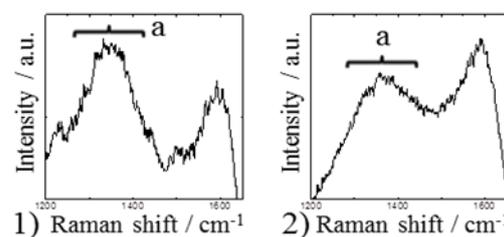


図 3 定電位電解した Au 線のラマンスペクトル

1) 電解電位 2.9 V vs.K(I)/K

2) 電解電位 3.3 V vs.K(I)/K

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Y.Kado, T.Goto, R.Hagiwara, "Thermodynamic and Kinetic Properties of Oxide Ions in a LiCl-KCl-CsCl Eutectic Melt", J. Electrochem. Soc., 160, pp.E90-E93, 2013(査読有)
- ② T. Goto, "Boron-Doped Diamond Electrodes in Molten Chloride Systems, Molten Salts Chemistry", from Lab. to Applications, F. Lantelme, H. Groult Eds. pp.187-206, Elsevier, 2013(査読有)
- ③ T. Sonobe, K. Hachiya, T. Mitani, N.

- Shinohara, H. Ohgaki, "Delayed Luminescence from ZnO Ceramics upon Microwave-induced Plasma Emission" (査読有), , Journal of Physics and Chemistry of Solids, volume 74, Issue 6, pp. 837-840 (2013).
- ④ R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Hachiya, T. Morinaga, T. Sato, "Highly Conductive Plastic Crystals Based on Fluorohydrogenate Anions" (査読有), The Journal of Physical Chemistry B, Volume 117, Issue 3, pp. 955- 960 (2013).
- ⑤ T. Nakanishi, Y. Tomii, K. Hachiya, "Time-dependent photo-luminescence fatigue recovery phenomena in germanium sulfide glasses" (査読有), Electrochimica Acta, volume 100, pp. 304-310 (2013).
- ⑥ H. Miyamoto, S. Takehara, T. Uenoya, H. Fujiwara and T. Goto, "Nanocrystalline nickel dispersed with nano-size WO<sub>3</sub> particles synthesized by electrodeposition", Journal of Materials Science, 47, 4798-4804, 2012. (査読有)
- ⑦ T. Goto, F. Tujii, K. Oikawa, Y. Fukunaka "Oxygen evolution reaction from insoluble electrodes in molten salts", Space Utilization Research, 28, 67-70, 2012. (査読有)
- ⑧ H. Miyamoto, S. Takehara, T. Uenoya, H. Fujiwara and T. Goto, "Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Dispersed with Nano-Size WO<sub>3</sub> Particles", Materials Transactions, 53, 1026-1028, 2012. (査読有)
- ⑨ Y. Fukunaka, T. Homma, R. Hagiwara, T. Nohira, K. Hachiya, T. Matsuoka, Y. Liang, T. Goto, H. Yasuda, H. Matsushima, N. Kishimoto, T. Ito, Y. Takahashi, K. Kinoshita, M. Takayanagi, Y. Sone, T. Ishikawa, T. Wakatsuki, K. Nishikawa, S. Yoda, M. Rosso, R. C. Alkire, W. Schwarzscher, O. Magnussen, S. Kjelstrup, Ph. Mandin, D. R. Sadoway, R. C. Miranda, "Non-equilibrium electrochemical processing of nano-structured energy conversion and storage devices", Space Utilization Research 27, 227-230, 2011. (査読有)
- ⑩ K. Hachiya, M.A. Bakr, T. Kii, S.Yoshikawa and H. Ohgaki, "Optical Studies of the Microwave-Treated TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by MIR- FEL", T. Sonobe, K. Yoshida, Journal of Sustainable Energy and Environment, vol. 2, issue 1, pp. 27-29 (2011). (査読有)
- [学会発表] (計 20件)
- ① 坂中佳秀、後藤琢也、伊藤靖彦、「熔融 LiCl-KCl-CsCl における Al の電気化学的挙動」、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪) 2011 年 11 月 21 日
- ② 及川和彦、後藤琢也、伊藤靖彦「熔融フッ化物におけるニッケルフェライトを用いた酸素発生反応」、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪) 2011 年 11 月 21 日
- ③ 御倉梨紗、後藤琢也、伊藤靖彦、「カーバイドイオンのアノード反応による炭素の形成」、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪) 2011 年 11 月 21 日
- ④ 馬場広太郎、後藤琢也、伊藤靖彦「熔融 LiF-NaF-KF 中における金属ホウ化物の形成」、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪)
- ⑤ 「プラズマ誘起電解による窒化炭素の形成」、松本雄気、後藤琢也、伊藤靖彦、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪) 2011 年 11 月 21 日
- ⑥ 佐々達郎、後藤琢也、伊藤靖彦「熔融塩を反応媒体とした可視光応答型酸化チタンの形成」、第 43 回熔融塩化学討論会 (大阪) 2011 年 11 月 21 日
- ⑦ Takuya Goto, "Electrochemical formation of energy conversion ceramics", , 6th KIFEE International Symposium on Environment, Energy, and Materials (Trondheim)2012 年 9 月 12 日
- ⑧ Takuya Goto, Yuka Yoshida, Risa Onkura, Yasuhiko Ito, Kan Hachiya, "Morphology control of carbon deposition by electrochemical method", 9th France-Japan seminar on Lithium batteries (Saint Remy-les-Chevreuse) 2012 年 9 月 15 日
- ⑨ Takuya Goto, Maki Hattori, Makoto Inoue, Mikako Todo, Yuka Yoshida, "Formation of Functional Materials by Electrochemical Method in Molten Salts", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology,(Matsushima) 2012 年 9 月 23 日
- ⑩ Yuki Matsumoto, Takuya Goto, Yasuhiko Ito, "Formation of Carbon Nitride Powder by Cathode Discharge Electrolysis in Molten Salt", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology,(Matsushima)" 2012 年 9 月 24 日
- ⑪ Yoshihide Sakanaka, Takuya Goto, Ken Hachiya, "Electrochemical Formation of Aluminum Alloy Film in LiCl-KCl-CsCl", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology,(Matsushima) 2012 年 9 月 24 日
- ⑫ Tatsuro Sasa, Takuya Goto, Yasuhiko Ito, "Formation of Titanium oxide with Visible Light Activity in Molten Salt", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and

- Technology,(Matsushima) 2012年9月24日
- ⑬ Fumiya Tsujii, Takuya Goto, Ken Hirota,"Electrochemical Behavior of Metal Oxides in Molten Fluoride Systems", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology,(Matsushima) 2012年9月24日
- ⑭ S. Ueda, T. Goto,"Electrochemical Formation of Silicides on Si Wafer in Molten Salt", 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology,(Matsushima) 2012年9月24日
- ⑮ Takuya Goto, Yuya Kado, Masaki Yamagata, Kan Hachiya, Rika Hagiwara, Yoshiharu Sakamura,"Electrochemical Behaviour of Boron-Doped Diamond Electrode in Molten Salts Containing Oxides", The Nuclear Materials Conference 2012 (Osaka)2012年10月23日
- ⑯ "Electrolytic synthesis of nitrogen trifluoride from a molten  $\text{NH}_4\text{F}\cdot 2\text{HF}$  melt using steam-activated boron-doped diamond electrode", T. Goto, A. Ooishi, Y. Sakanaka, W. Sugimoto, T. Nakai, M. Uno, K. Hirano, M. Saito, M. Inaba, A. Tasaka, 17 th European Symposium on Fluorine Chemistry, p76 (Paris) 2013年7月25日
- ⑰ 植田祥平,蜂谷寛,後藤琢也、熔融塩中におけるカルシウムシリサイドの電気化学的生成、第45回熔融塩化学討論会(横浜) 2013年11月20日
- ⑱ 中村建城、後藤琢也電解共析出による窒化炭素の生成、第45回熔融塩化学討論会(横浜) 2013年11月20日
- ⑲ 後藤琢也、辻井文哉、坂中佳秀、廣田健、ヴジャヤクマール、石川毅彦、高柳昌弘、熔融フッ化物中での酸素発生挙動、日本マイクログラビティ応用学会 JASMAC-27 東京都江東区) 2013年11月27日
- ⑳ 武田 翼、後藤琢也、 $\text{CO}_2$  の直接還元による炭素系材料の生成、第40回炭素材料学会年会(京都) 2013年12月5日

[図書] (計 2件)

- ① K. Hachiya, T. Mitani, N. Shinohara, H. Ohgaki,"Microwave Material Processing for Distributed Energy System" (査読有), T. Sonobe, Zero-Carbon Energy Kyoto 2011 (T. Yao, ed.), Special Edition of Jointed Symposium of Kyoto University Global COE, pp.111-117 (Springer, 2012).
- ② T. Sonobe, K. Yoshida, K. Hachiya, T. Kii, H. Ohgaki, "Microwave/Infrared-Laser Processing of Material for Solar Energy" (査読有), Zero-Carbon Energy Kyoto 2010 (T. Yao, ed.), Proceedings of the Second

International Symposium of Global COE Program, pp.100-107 (Springer, 2011).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

後藤琢也 (GOTO, Takuya)  
同志社大学・理工学部・准教授  
研究者番号：60296754

### (2) 研究分担者

蜂谷 寛 (HACHIYA, Kan)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教  
研究者番号：90314252