

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13807

研究課題名(和文)高温熔融塩電解を利用した常圧ダイヤモンド合成

研究課題名(英文) Synthesis of diamond under ambient pressure using high temperature molten salt electrolysis

研究代表者

野平 俊之(Toshiyuki, Nohira)

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：熔融塩中においてダイヤモンドを常圧で電解合成することを目指し研究を行った。650 の熔融LiCl-KClに、K₂CO₃を0.2 mol%添加し、種々の濃度(0、2.0、8.0、14.0 mol%)のKOHを添加した。Ni基板を用い、1.1 V (vs. Li⁺/Li)で、電気量50 C cm⁻²にまで電解を行った。顕微ラマン分光の結果、KOH濃度2.0 mol%の場合に、ダイヤモンドに特徴的な1332 cm⁻¹の鋭いピークを確認した。また、電気量を20 C cm⁻²とした場合、基板の多くの部分から1332 cm⁻¹の鋭いピークを確認した。以上、液相(熔融塩)中で常圧ダイヤモンド合成を確認した。

研究成果の概要(英文)：This study was performed to synthesize diamond by electrolysis in a high temperature molten salt under ambient pressure. Molten LiCl-KCl containing K₂CO₃ (0.2 mol%) and various amount of KOH (0, 2.0, 8.0, 14.0 mol%) was used as an electrolysis bath at 923 K. Samples were prepared by potentiostatic electrolysis at 1.1 V (vs. Li⁺/Li) using a nickel plate as a substrate. Quantity of electricity was a constant value of 50 C cm⁻² for each sample. By micro-Raman spectroscopy, a strong and sharp peak at 1332 cm⁻¹, which is characteristic of diamond, was observed for the sample prepared in the 2.0 mol%-KOH system. Moreover, when the quantity of electricity was reduced to 20 C cm⁻², the sharp peaks at 1332 cm⁻¹ were detected at many parts of the substrate. In conclusion, this study confirmed the synthesis of diamond in the liquid phase of molten salt under ambient pressure.

研究分野：熔融塩電気化学

キーワード：ダイヤモンド 電解合成 常圧 熔融塩

1. 研究開始当初の背景

(1) これまで、ダイヤモンドは、高压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。また、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が知られていた。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、H24~25、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、ダイヤモンドの形成は確認できなかったが、 sp^3 混成軌道の炭素が生成しやすい条件が明らかになった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、上記の先行研究を踏まえ、常圧下での熔融塩電解によるダイヤモンド合成法の開発を目指し、LiCl-KCl- K_2CO_3 -KOH 系における電気化学反応を検討した。パラメータとしては KOH 濃度を变化させ、最適 KOH 濃度に関する検討を行った。先行研究における KOH 濃度が 0.2-1.0 mol% であったのに対し、本研究では、添加なし、2.0 mol%、8.0 mol%、14.0 mol% について検討を行った。

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 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、150 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 650 で行った。

(2) 作用極には Ni 線(直径 1.0 mm) もしくは Ni 板(8 mm × 5 mm × 0.2 mm) を、対極にはグラッシーカーボン棒(直径 5 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) 電析物の分析は、SEM(キーエンス、VE-8800)/EDX(AMETEK、EDAX Genesis APEX2)、顕微レーザーラマン分光装置(東京インスツ

ルメンツ、Nanofinder 30、励起レーザー波長 = 633 nm) を用いた。

4. 研究成果

(1) 作用極に Ni 線電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラム図 1 に示す。まず、KOH および K_2CO_3 添加前(blank) では、金属 Li の析出溶解に対応する電流のみが観測された。次に、 K_2CO_3 を 0.2 mol% 添加したところ、1.2 V 付近から還元電流の緩やかな立ち上がりが観測された。これは、炭酸イオンの還元による炭素析出に対応する。さらに、KOH を 2.0 mol% 添加すると、1.3 V 付近からの還元電流の立ち上がりが観測された。これは、水酸化物イオンの還元による水素発生に対応すると考えられる。すなわち、1.2 V よりも卑な電位領域では、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。

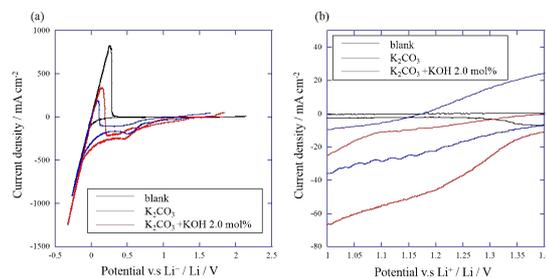


図 1 熔融 LiCl-KCl- K_2CO_3 -KOH 中における Ni 電極のサイクリックボルタモグラム。

(2) 続いて、ポルタンメトリーの結果を踏まえ、 K_2CO_3 濃度を 0.2 mol% で固定し、種々の KOH 濃度(0, 2.0, 8.0, 14.0 mol%) において定電位電解を行った。作用極には Ni 基板を用い、電解電位を 1.1 V(vs. Li⁺/Li) に設定し、電気量密度 50 C cm⁻² に達するまで電解を行った。図 2 に得られた試料の SEM 像を示す。KOH を添加しない場合には、綿状の炭素が堆積していることが観察された。濃度が 2.0 mol% の浴で電解した試料では、基板の溝に粒子状の炭素が密集しており、平滑な基板には KOH 添加前と同様に綿状の炭素が点在していた。濃度が 8.0 mol% の場合、粒子状の炭素のみが点在していることが見られた。さらに、濃度が 14.0 mol% の場合、結晶性を有すると思われる炭素が見られた。

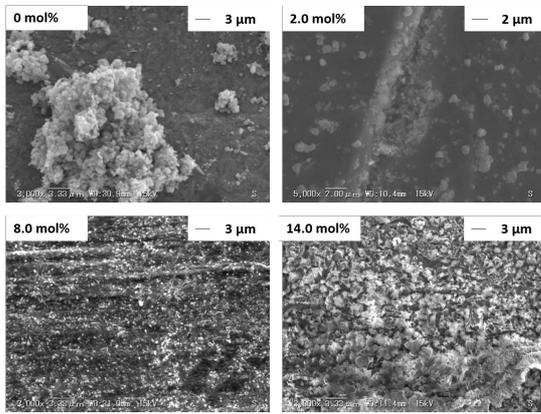


図2 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH (0, 2.0, 8.0, 14.0 mol%) 中で得られた電析物の SEM 像 . 電位 : 1.1 V . 電気量 : 50 C cm⁻² .

(3) 図3に、各試料の顕微ラマン分光の結果を示す。KOHを添加しない場合には、sp³混成軌道の炭素(波数 1332 cm⁻¹)は、sp²混成軌道の炭素(波数 1580 cm⁻¹)に比べ、ほとんど観測されなかった。KOH濃度が2.0 mol%の浴で得た試料からは、sp²混成軌道やsp³混成軌道に帰属されるブロードなピークに加え、ダイヤモンド由来のsp³混成軌道炭素に特徴的な1332 cm⁻¹の位置の鋭いピークが観測された。KOH濃度が8.0 mol%になると、sp³混成軌道の炭素とsp²混成軌道の炭素のピーク強度はほぼ等しい値となった。KOH濃度が14.0 mol%の浴では、sp³混成軌道の炭素のピーク強度は、sp²混成軌道の炭素のピーク強度より小さい値を取った。

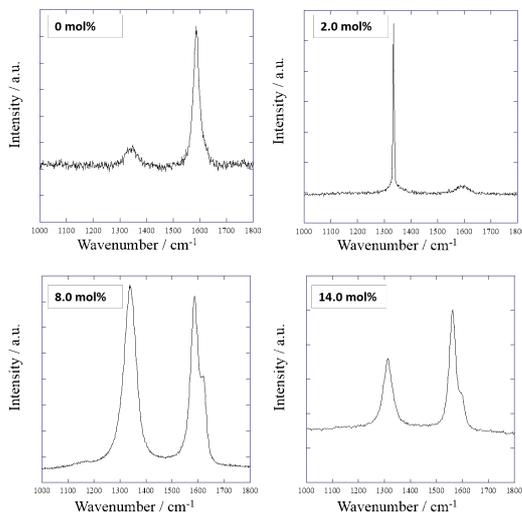


図3 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH (0, 2.0, 8.0, 14.0 mol%) 中で得られた電析物のラマンスペクトル . 電位 : 1.1 V . 電気量 : 50 C cm⁻² .

以上の結果より、KOHの添加量が発生する水素量に影響を与え、析出するsp³混成軌道の炭素とsp²混成軌道の炭素の割合に影響を与えることが示唆された。また、上記のKOH添加量の中では、2.0 mol%が最も良いことが分かった。

(4) KOH濃度が2.0 mol%の試料に対して、顕微ラマン分光のマッピング測定を行った結果を図4に示す。マッピングは、析出物表面の100 × 100 μmの正方形の領域において、100 × 100の10000点に区切って行った。この図では1332 cm⁻¹のスペクトルがより強く観測される部分を赤く表している。測定の結果、ダイヤモンドピークは基板上の溝の部分に平均的に分布していることが分かった。ただし、基板全体としては、ダイヤモンドピークが強く観測される部分は限定的であり、アモルファスカーボンで覆われていると考えられる部分が多かった。

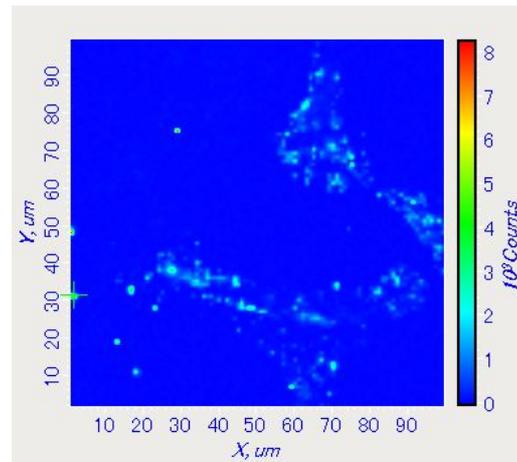


図4 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH(2.0 mol%) 中で得られた電析物のラマンマッピング結果 . 電位 : 1.1 V . 電気量 : 50 C cm⁻² .

(5) 以上の結果に基づき、ダイヤモンド析出は電解初期に起こりやすく、その後はアモルファスカーボンの析出が支配的になるのではないかと考えた。そこで、電解時間を短く(電気量 20 C cm⁻²)した以外は、同条件で電解を行い、試料を作製した。得られた試料のSEM像を図5に示す。ダイヤモンドと思われる最大で0.5 μm程度の粒状の析出物が見られた。

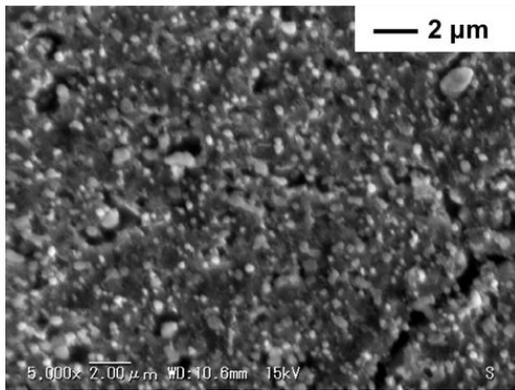


図5 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH(2.0 mol%)中で得られた電析物の SEM 像．電位：1.1 V、電気量：20 C cm⁻²．

(6) この試料に関して、顕微ラマン分光により、表面 50 × 50 μm の範囲において、1332 cm⁻¹ のスペクトルの検出強度でマッピング測定した結果を図 6 に示す。ここで、A 点に代表される検出強度が大きな部分では、ダイヤモンドに特徴的な 1332 cm⁻¹ における鋭いピークが強く検出された。また、B 点に代表される検出強度が弱い部分からもほぼ全て 1332 cm⁻¹ における鋭いピークが検出された。以上より、生成量に分布はあるものの、測定範囲全体にダイヤモンドが存在していると考えられる。

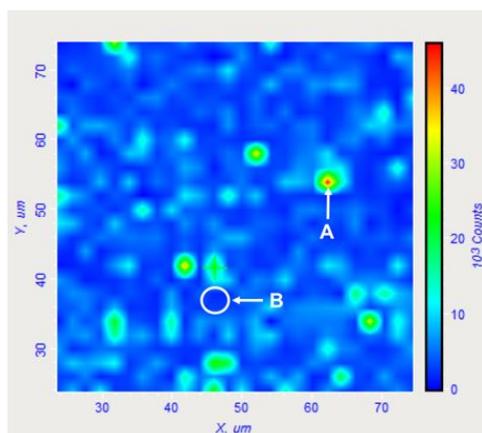


図6 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH(2.0 mol%)中で得られた電析物のラマンマッピング結果．電位：1.1 V、電気量：20 C cm⁻²．

(7) 以上、本研究では、溶融塩という液体から常圧においてダイヤモンドを合成したことを確認した。今後は、合成されたダイヤモンドを詳細に分析するとともに、合成のメカ

ニズムを明らかにする必要がある。また、合成速度が大きくなる条件、均一に合成される条件等を検討する予定である。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

日高浩司、安田幸司、野平俊之、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH 系における炭素電析、第 47 回溶融塩化学討論会、新潟ときめいと、2016 年 11 月 24 日

日高浩司、安田幸司、野平俊之、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH 系におけるダイヤモンド電解合成法の検討、電気化学会第 84 回大会、首都大学東京南大沢キャンパス、2017 年 3 月 25 日

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：ダイヤモンドの製造方法
 発明者：野平俊之、安田幸司、日高浩司、粟津知之、真嶋正利
 権利者：京都大学、住友電工
 種類：特許
 番号：特願 2016-227083
 出願年月日：2016 年 11 月 22 日
 国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1) 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