

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19024

研究課題名（和文）二酸化炭素を原料とした革新的常圧ダイヤモンド電解合成法の開発

研究課題名（英文）Development of an Innovative Electrosynthesis Method of Diamond from Carbon Dioxide at Atmospheric Pressure

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：従来のダイヤモンド合成法としては、高压高温合成法や気相合成法が良く知られていたが、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、700℃の溶融塩を電解液として用い、原料として二酸化炭素と水を導入した後に、常圧で電解を行った。得られた試料をラマン分光により分析し、ダイヤモンドが合成されたことを確認した。社会的要請の高い二酸化炭素固定化技術において、ダイヤモンドという究極の高付加価値物質を生産する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

常圧液体からのダイヤモンド合成はこれまで報告されておらず、学術的意義は極めて大きい。さらに、二酸化炭素を原料としたダイヤモンド直接合成も世界で初めての成果であり、こちらも学術的意義が極めて大きい。さらに、本成果は、カーボンニュートラル社会を実現するために社会的要請の高い二酸化炭素固定化技術において、ダイヤモンドという究極の高付加価値物質を生産する可能性を示した点でも、特筆すべきものである。

研究成果の概要（英文）：While high-pressure, high-temperature synthesis and gas-phase synthesis are well known as conventional diamond synthesis methods, there are no reports of synthesis from atmospheric pressure liquids. In this study, molten salt at 700°C was used as the electrolyte, and carbon dioxide and water were introduced as raw materials, followed by electrolysis at atmospheric pressure. The obtained samples were analyzed by Raman spectroscopy, and it was confirmed that diamond was synthesized. This study demonstrated the possibility of producing diamond, the ultimate high-value-added substance, in the socially demanded carbon dioxide fixation technology.

研究分野：電気化学

キーワード：ダイヤモンド 二酸化炭素 電解合成 溶融塩

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンニュートラル社会を達成するために、CO₂ を有用物質に変換する CCU(Carbon Capture and Utilization)技術が注目されている。これまでに、種々の炭素同素体や炭化水素系物質の合成が研究されてきたが、ダイヤモンド合成は究極の CCU 技術と考えることができる。ただダイヤモンドは、従来、高温高压合成法や気相合成法で合成されており、CO₂ を直接原料とする合成例は知られていない。一方、炭酸イオンを含む高温溶融塩中において、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、本研究代表者は、複数回の挑戦的萌芽研究(直近のものは、課題番号 18K19130、2018~2019、研究代表者：野平俊之)を通じて、溶融 LiCl-KCl 系に KOH および K₂CO₃ を添加した浴中でダイヤモンドの電解合成に成功した。さらに、炭素源として CO₂、水素源として H₂O を利用したダイヤモンド合成にも挑戦し、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH と同じ状態の浴が準備できることを確認したが、ダイヤモンド合成にはいたらなかった。

2. 研究の目的

(1) 上記の先行研究を踏まえ、本研究では、「二酸化炭素を原料とした常圧ダイヤモンド電解合成法の開発」を目標とした。具体的には、溶融 LiCl-KCl に Li₂O を添加した系に、炭素源として CO₂、水素源として H₂O を導入することで、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH と同じ状態の浴が準備できることを定量的に検討した。さらに、そのようにして準備した浴中で定電位電解を行い、炭素電析と水素発生を同時に進行させ、ダイヤモンド電解合成を試みた。

3. 研究の方法

(1) 溶融塩は、共晶組成溶融 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カンタル製容器に入れ、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 973 K で行った。また、浴中への CO₂ および H₂O の導入は、図 1 に示す装置を用いて行った。

(2) サイクリックボルタ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(10 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 10 nm 以下)を用い種付け処理を行い、種付け処理後の基板には、ダイヤモンドが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、SEM(Thermo Fischer Scientific、Phenom Pro)/EDX(Thermo Fischer Scientific、SE1200-8001)、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) 温度 973 K の溶融 LiCl-KCl に Li₂O を添加し、K₂CO₃ 換算で 0.05 mol% になるように CO₂ を導入した。その浴中で得られたサイクリックボルタモグラムを図 2(a) に赤線で示す。電位走査速度は 100 mV s⁻¹ である。1.2 V (vs. Li⁺/Li) 付近から炭素析出に起因すると考えられる還元電流が観測された。次に、Li₂O を追加で添加し、KOH 換算で 1.0 mol% になるように H₂O を導入した。その浴中で得られたボルタモグラムを図 2(a) に青線で示す。1.2 V 付近から水素発生に起因すると考えられる還元電流が観測され、0.5 V 付近では最大約 0.5 A cm⁻² に達した。比較のため、図 2(b) には、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃(0.2 mol%)-KOH(2.0 mol%) 中において得られたボルタモグラムを示してある。両者の特徴は一致しており、CO₂ および H₂O を原料とした場合も、CO₃²⁻ もしくは OH⁻ の濃度を制御した LiCl-KCl-K₂CO₃-KOH 浴を準備できることが確認された。

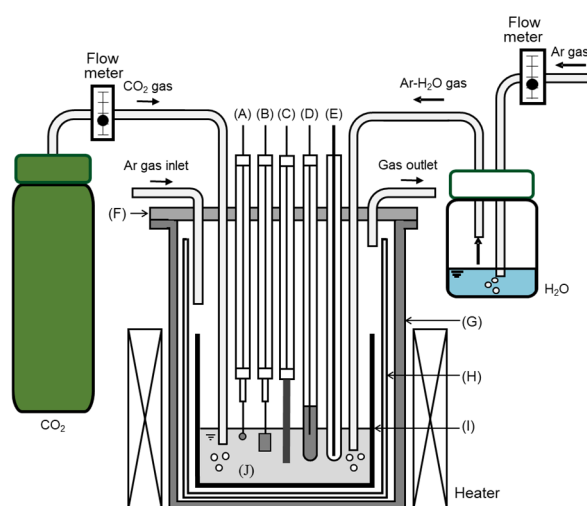


図 1 実験装置。(A) 作用極(Ni フラッグ), (B) 作用極(Ni 板), (C) 対極(グラッシーカーボン棒), (D) 参照極(Ag⁺/Ag), (E) 熱電対, (F) ステンレスフランジ, (G) ハステロイ容器, (H) グラファイトインナー, (I) アルミナつぼ, (J) Li₂O を添加した LiCl-KCl 溶融塩。

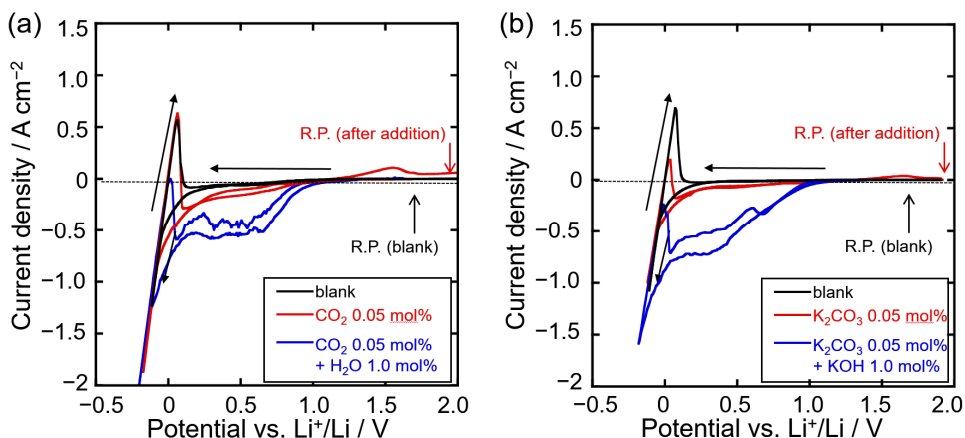


図2 サイクリックボルタモグラムの比較 . (a) Li_2O を添加した溶融 LiCl-KCl に CO_2 と H_2O を導入後 . (b) K_2CO_3 と KOH を添加した溶融 LiCl-KCl .

(2) サイクリックボルタメトリーの結果を踏まえ、 CO_2 と H_2O を導入した同じ溶融中において定電位電解を行った。電解電位は 1.00-1.20 V に設定し、電気量密度が 10 C cm^{-2} に達するまで電解を行った。図 3(a) に、1.1 V の試料の外観を示す。一面に黒色の電析物が確認され、一部は水洗により剥離した。青色の十字で示す位置のラマンスペクトルを、図 3(b) に示す。1350 cm^{-1} 付近および 1580 cm^{-1} 付近にブロードなバンドが検出されたことから、アモルファスカーボンが主体であると考えられる。また、1.0 V の試料も同様に黒色の電析物が得られ、ラマン分光からアモルファスカーボンが主生成物であると考えられた。1.0 V および 1.1 V の試料においては、全体を顕微ラマンで分析したが、ダイヤモンドに特有の 1332 cm^{-1} のシャープなピークは確認されなかった。

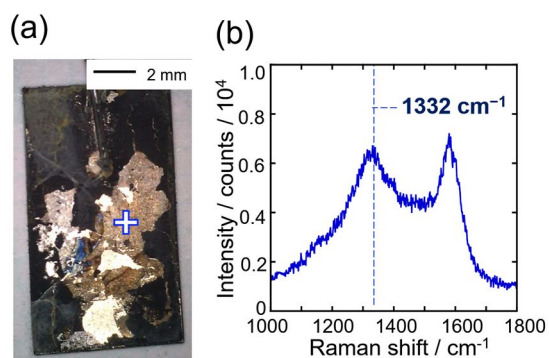


図3 定電位電解(1.1 V)で作製した試料の (a) 外観写真および、(b) ラマン分光スペクトル (分析位置は(a)の十字) .

(3) 次に、同じ 1.2 V 電解した 2 つの試料の外観を図 4(a) に示す。黒色の析出物も得られたが、そのような析出物がない部分も観察された。試料の赤色および青色の十字で示す位置のラマン分光スペクトルを図 4(b) に示す。アモルファスカーボンを示す 1350 cm^{-1} 付近および 1580 cm^{-1} 付近のブロードなバンドに加えて、1332 cm^{-1} にシャープなピークが検出された。これより、ダイヤモンドの電解合成が確認された。ここで、ピークの半値幅が若干大きかったため、結晶子サイズとしては、25 ~ 500 nm であることが示唆された。以上より、 CO_2 を原料としたダイヤモンドの常圧電解合成に成功した。

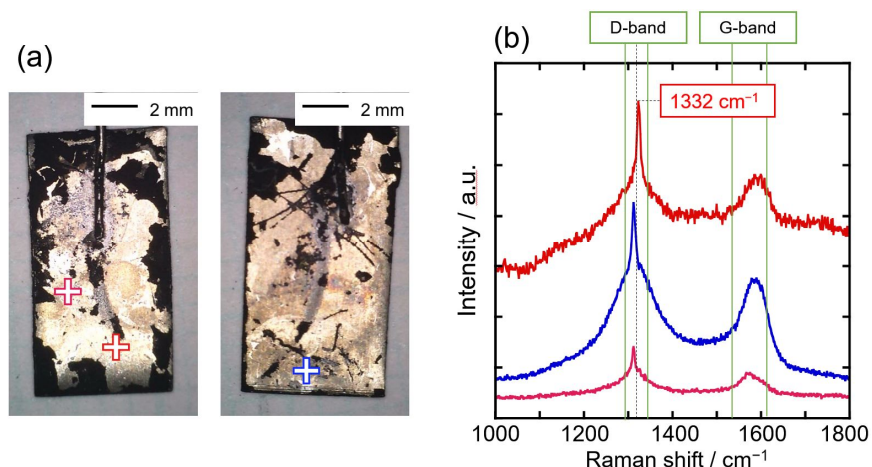


図4 定電位電解(1.2 V)で作製した試料の (a) 概観写真および、(b) ラマン分光スペクトル(分析位置は(a)の十字で、十字の色とスペクトルの色が対応) .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Norikawa Yutaro, Horiba Yurina, Yasuda Kouji, Nohira Toshiyuki	4. 巻 170
2. 論文標題 Electrochemical Synthesis of Diamond in Molten LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 052507 ~ 052507
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/acd4f4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 堀場由梨奈, 法川勇太郎, 野平俊之
2. 発表標題 溶融LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH系におけるダイヤモンドの電解合成に与えるKOH濃度の影響
3. 学会等名 第53回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀場由梨奈, 法川勇太郎, 野平俊之
2. 発表標題 溶融LiCl-KCl中におけるCO ₂ とH ₂ Oを原料としたダイヤモンド電解合成の試み
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀場由梨奈, 法川勇太郎, 野平俊之
2. 発表標題 溶融LiCl-KCl-K ₂ CO ₃ -KOH系におけるダイヤモンド電解合成に向けた炭素電析の最適化
3. 学会等名 第54回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀場由梨奈, 法川勇太郎, 野平俊之
2. 発表標題 熔融LiCl-KCl中におけるCO2とH2Oを原料としたダイヤモンド電解合成
3. 学会等名 2022年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshiyuki Nohira, Yutaro Norikawa, Yurina Horiba, Ren Matsuyama
2. 発表標題 Electrochemical Synthesis of Diamond from Carbon Dioxide in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride Systems
3. 学会等名 243rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関