

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655192

研究課題名(和文) 溶融塩を用いたダイヤモンド電解合成

研究課題名(英文) Electrolytic synthesis of diamond in molten salts

研究代表者

野平 俊之 (Nohira, Toshiyuki)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

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、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温溶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、実験を行った。溶融塩は、650 の溶融LiCl-KClに種々の濃度の水酸化カリウムおよび炭酸カリウムを添加した浴を用い、それぞれの添加濃度および電解電位が電析炭素の形態や結合状態に及ぼす影響を調査した。その結果、1.0 V (vs. Li+/Li)付近より卑な電位で炭素が析出し、1.3 V付近より卑な電位で水素が発生することが示唆された。また、0.8-1.2 Vの範囲において電解を行い、得られた試料を分析した結果、ダイヤモンドの形成は確認できなかったが、sp<sup>3</sup>混成軌道の炭素の割合が高くなる条件が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted aiming at the electrochemical synthesis of diamond in high temperature molten salt under ambient pressure. Molten LiCl-KCl containing various amounts of KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was used as an electrolysis bath at 923 K. The effects of the added amounts of KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the electrolysis potential on the formation of sp<sup>3</sup> carbon were investigated. It was suggested that the deposition of carbon occurs at more negative than 1.0 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li), and that the evolution of hydrogen proceeds at more negative than 1.3 V. From the analysis of the samples prepared at 0.8-1.2 V, though the formation of diamond was not confirmed, the optimum condition to synthesize the samples containing larger amount of sp<sup>3</sup> carbon was indicated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：ダイヤモンド 溶融塩 電解合成

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来のダイヤモンド合成は、高压高温合成法または気相合成法のみであり、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、さらにはカーボンナノチューブなどが電解により合成できることが知られていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、常圧下でダイヤモンドが合成できる可能性があり、装置の大型化やダイヤモンド膜の大面積化も容易であると考えられる「熔融塩電解法」についての検討を行った。熔融塩としては、共晶組成熔融 LiCl-KCl を用い、これに炭素源および水素源となる添加物を加えた。この浴中において、サイクリックボルタンメトリーにより炭素電析について検討し、種々の電位における定電位電解によりサンプルを作成した。得られたサンプルを、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)ならびに顕微ラマン分光により分析し、ダイヤモンド形成の有無、また、sp<sup>3</sup>混成軌道の炭素の割合が高くなる条件を検討した。

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カンタル製円筒容器に入れ、150 mL min<sup>-1</sup> 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 °C 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<sup>+</sup>/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<sup>+</sup>/Li)で校正した。

(3) 電析物の分析は、XRD(リガク、Ultima IV)、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)を用いた。

4. 研究成果

(1) 650 °C の熔融 LiCl-KCl-KOH(0, 0.2, 0.5, 1.0 mol%)中において、Ni 線電極上でサイクリックボルタンメトリーを行った。得られたボルタモグラムを図 1 に示す。いずれの KOH 濃度においても、1.3 V 付近からの還元電流の立ち上がりが観測された。KOH の添加量を増やすと還元電流が増加し、その一方で立ち上がり電位は KOH 濃度に依らず一定であった。既報によると、450 °C の LiCl-KCl-KOH 中で、1.0 V よりも卑な電位では、熔融塩中の水分が還元され H<sub>2</sub> が発生する。温度の違いから電位に差はあるものの、図 1 の 1.3 V 付近からの還元電流の立ち上がりも、添加した OH<sup>-</sup> による反応であると考えられる。

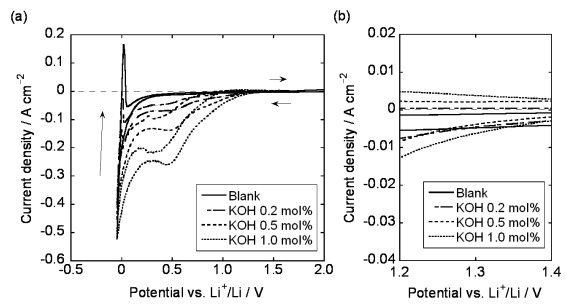


図 1 熔融 LiCl-KCl-KOH 中における Ni 電極のサイクリックボルタモグラム。

(2) 続いて、650 °C の熔融 LiCl-KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0, 0.2, 0.5 mol%)中において、Ni 線電極上で行ったサイクリックボルタンメトリーの結果を図 2 に示す。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加しない場合では、電位を卑な方向に走査すると、0 V 付近から還元電流の立ち上がりが観測され、さらに走査の折り返し後に酸化電流ピークも観測された。これは Li 金属の析出反応と、析出した金属 Li の溶解反応であると考えられる。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度が 0.2 mol% のサイクリックボルタモグラムでは、1.3 V 付近からの還元電流の緩やかな立ち上がりを観測した。熔融 LiCl-KCl-H<sub>2</sub>O 中でサイクリックボルタンメトリーを行うと、1.9 V 付近から還元電流の微弱な立ち上がりが観測されるという報告があり、今回の還元電流も、熔融塩中に残留していた水分とそれに伴う副反応によるものと考えられる。また、図 2(b) に示す 1.2 V 付近からの還元電流の緩やかな立ち上がりと、図 2(a) に示す 1.0 V 付近からの傾きの増大が観測された。過去の文献によると、450 °C の LiCl-KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中では、1.1 V よりも卑な電位で CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が C へと還元されることが報告されている。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度が 0.5 mol% のボルタモグラムにおいても、1.0 V 付近から還元電流の立ち上がりが観測され、0.2 mol% のときよりも電流値が大きな値であった。そのため、図 2(a) で得られたボルタモグラムでも、1.0 V よりも卑な電位においては炭素析出が起きているものと考えられる。

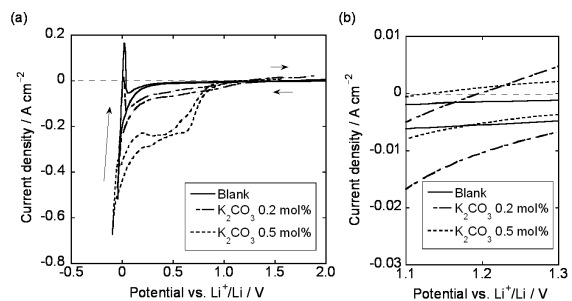


図 2 熔融 LiCl-KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中における Ni 電極のサイクリックボルタモグラム。

(3) 図 3 に、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KOH を同時に添加した系におけるサイクリックボルタンメトリーの

結果を示す。KOH の添加にともない、1.3 V 付近から還元電流が観測される。また、図 1 では、例えば 0.5 V において 0.5 mol% の KOH を添加すると  $0.15 \text{ A cm}^{-2}$ 、1.0 mol% の KOH を添加すると  $0.25 \text{ A cm}^{-2}$  の還元電流が、ブランク状態よりも増加していた。それに比べ、図 3 では、0.5 mol% の KOH 添加では同じく  $0.15 \text{ A cm}^{-2}$  の増加であったものの、1.0 mol% の添加の際には  $0.7 \text{ A cm}^{-2}$  の増加が見られた。このように、どちらか片方を添加した場合に比べると、KOH と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  の両方を添加することで、流れる電流が飛躍的に大きくなっている。1.3 V より卑な電位で水素が発生し、1.2 V より卑な電位で炭素が析出すると考えられる。これより、KOH のみを添加した系では、Ni 上で  $\text{H}_2$  の発生が起こるが、両方を添加した系では、析出した炭素上で水素が発生すると考えるのが妥当である。

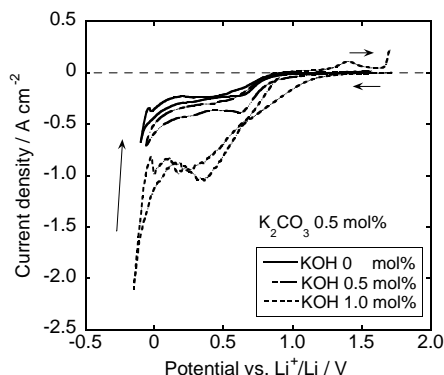


図 3 溶融 LiCl-KCl-KOH- $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.5 mol%) 中における Ni 電極のサイクリックボルタモグラム。

(4) 以上の結果を踏まえ、まず、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度による析出炭素の違いを調べるため、KOH 濃度を 0.5 mol% で一定にして、Ni 板 (面積  $0.90 \text{ cm}^2$ ) を基板に用いた定電位電解を種々の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度で行い、試料を作製した。いずれも電解は 1.0 V で、通電電量が全ての試料で  $-100 \text{ C}$  となるように行った。顕微ラマンによる分析結果を図 4 に示す。どの試料からも、 $1340 \text{ cm}^{-1}$  付近と  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近にピークが観測された。 $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは G バンドと呼ばれ、グラファイトの  $\text{sp}^2$  構造に帰属される。 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるピークは、グラファイトの結晶性が乱れてアモルファスカarbon になり、 $\text{sp}^3$  混成軌道の割合が増えると観察されるようになるもので、D バンドと呼ばれる。結晶子サイズが小さくなると、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度に対する  $1360 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の比が大きくなり、それぞれのピークの半値幅も大きくなる。また、単結晶ダイヤモンドでは  $1333 \text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークを観測することができる。そこで本研究では、各試料のラマンスペクトルにおいて、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  のピーク高さ  $I_G$  に対する、 $1340 \text{ cm}^{-1}$  のピーク高さ  $I_D$  の比である、R 値を比較することで、 $\text{sp}^3$  混成軌道の存在割合を評価した。

(5) 表 1 に、 $1340 \text{ cm}^{-1}$  および  $1580 \text{ cm}^{-1}$  それ

ぞれにおけるピーク位置、半値幅およびピーク高さを示す。 $\text{K}_2\text{CO}_3$  0.2 mol% および 0.5 mol% では R 値はそれぞれ、0.98 と 1.04 で、近い値であった。それに対し、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.0 mol% では R 値は 0.75 であり、他の濃度に比べると小さくなった。これらの結果からは、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度が大きいと R 値は小さくなると考えられるが、試料の数が不足しており、明確な傾向は分からない。また、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度が大きくなると、半値幅が小さくなることから、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度が大きいと結晶子サイズが大きくなると考えられる。これらの結果より、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度を大きくすることにより、析出する炭素がより凝集することが分かった。しかし、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度の変化が  $\text{sp}^3$  混成軌道の割合に与える影響については、明確な結論が得られなかった。

表 1 溶融 LiCl-KCl-KOH (0.5 mol%) -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  中で 1.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  において Ni 電極上に得られた析出炭素のラマン分光測定の結果、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度: 0.2, 0.5, 1.0 mol% .

$\text{K}_2\text{CO}_3$ concentration	$1340 \text{ cm}^{-1} (\text{sp}^3)$			$1580 \text{ cm}^{-1} (\text{sp}^2)$			R profile ( $I_D/I_G$ )
	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	
0.2 mol%	1341.7	209.2	$5.92 \times 10^2$	1579.8	115.1	$6.03 \times 10^2$	0.98
0.5 mol%	1341.9	189.1	$1.83 \times 10^3$	1576.0	114.6	$1.76 \times 10^3$	1.04
1.0 mol%	1336.3	91.5	$5.63 \times 10^2$	1581.9	73.9	$7.50 \times 10^2$	0.75

(6) 次に、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  濃度を 0.5 mol% で一定にし、種々の KOH 濃度において 1.0 V で定電位電解を行った。表 2 に得られた析出炭素のラマンスペクトルのピーク位置、半値幅およびピーク高さを示す。KOH 濃度を大きくしたとき、R 値が大きくなるのが観測された。半値幅は、KOH 0.5 mol% では他の濃度に比べて 2 倍以上の値であった。KOH 0.2 mol% よりも、KOH 1.0 mol% の方が半値幅は小さかった。これらの結果より、KOH 濃度を大きくして定電位電解を行った場合、 $\text{sp}^3$  混成軌道の炭素が多く得られることが分かった。

表 2 溶融 LiCl-KCl-KOH- $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.5 mol%) 中で 1.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  において Ni 電極上に得られた析出炭素のラマン分光測定の結果、KOH 濃度: 0.2, 0.5, 1.0 mol% .

KOH concentration	$1340 \text{ cm}^{-1} (\text{sp}^3)$			$1580 \text{ cm}^{-1} (\text{sp}^2)$			R profile ( $I_D/I_G$ )
	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	
0.2 mol%	1337.6	85.2	$1.08 \times 10^3$	1578.0	65.3	$1.95 \times 10^3$	0.55
0.5 mol%	1341.9	189.1	$1.83 \times 10^3$	1576.0	114.6	$1.76 \times 10^3$	1.04
1.0 mol%	1328.5	78.2	$1.50 \times 10^3$	1588.0	51.8	$1.01 \times 10^3$	1.50

(7) 最後に、溶融塩としては、2.0 mol% KOH と 0.2 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加した浴を用い、0.8-1.2 V の範囲で 0.1 V 刻みの電位において定電位電解を行った。得られたサンプルに対してラマン分光測定を行った。表 3 に、 $1340 \text{ cm}^{-1}$  および  $1580 \text{ cm}^{-1}$  それぞれにおけるピーク位置、半値幅およびピーク高さを示す。R 値を比較すると、より貴な電位で電解したとき

に値が大きくなり、 $sp^3$ 混成軌道の炭素が多く得られることが分かった。

表 3 溶融 LiCl-KCl-KOH(2.0 mol%)- $K_2CO_3$ (0.2 mol%) 中で種々の電位の定電位電解により Ni 電極上に得られた析出炭素のラマン分光測定の結果。電位：0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1 V and 1.2 V vs.  $Li^+/Li$ 。

Potential	1340 $cm^{-1}$ ( $sp^3$ )			1580 $cm^{-1}$ ( $sp^3$ )			R profile ( $I_b / I_g$ )
	Wavenumber ( $cm^{-1}$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	Wavenumber ( $cm^{-1}$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )	Peak intensity (counts)	
0.8 V	1332.8	146.9	$8.95 \times 10^2$	1576.8	95.4	$9.22 \times 10^2$	0.97
0.9V	1342.2	181.1	$7.32 \times 10^2$	1577.5	91.5	$8.80 \times 10^2$	0.83
1.0 V	1339.5	209.9	$1.32 \times 10^3$	1573.4	143.0	$1.13 \times 10^3$	1.17
1.1 V	1334.6	184.0	$8.90 \times 10^3$	1574.1	125.8	$7.53 \times 10^3$	1.18
1.2 V	1321.7	65.5	$9.41 \times 10^2$	1584.0	57.2	$4.22 \times 10^2$	2.23

(8) 以上、本研究では、目的とするダイヤモンドの合成の確認は出来なかった。一方、析出炭素中における  $sp^3$  混成軌道の炭素の割合を大きくするためには、 $K_2CO_3$  濃度を低く、KOH 濃度を高く、電解電位を貴にすることが好ましいことが分かった。

## 5. 主な発表論文等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野平 俊之 (NOHIRA, Toshiyuki)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・

准教授

研究者番号：00303876