

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-89230

(P2016-89230A)

(43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
<b>C 2 5 B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	1/00	Z	4 K O 1 1
<b>C 2 5 B</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	11/06	A	4 K O 2 1
<b>C 2 5 B</b>	<b>11/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	11/12		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2014-226004 (P2014-226004)	(71) 出願人	503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
(22) 出願日	平成26年11月6日(2014.11.6)	(74) 代理人	110000475 特許業務法人みのり特許事務所
		(72) 発明者	後藤 琢也 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
		(72) 発明者	武田 翼 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
		(72) 発明者	坂中 佳秀 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内

最終頁に続く

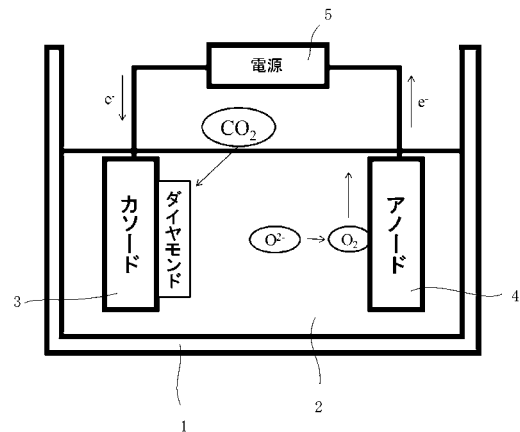
(54) 【発明の名称】 炭酸ガスを原料とするダイヤモンドの製造法

(57) 【要約】

【課題】CO<sub>2</sub>の分解と同時に、CO<sub>2</sub>を原料とした高付加価値の炭素材料の製造が可能な方法を提供する。

【解決手段】CO<sub>2</sub>雰囲気中において、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合溶融塩、または複数種類のアルカリ土類金属ハライドの混合溶融塩、または少なくとも1種類のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合溶融塩2中にアノード4およびカソード3の対を配置し、カソード側に混合溶融塩のカチオンを析出させないようにカソード電圧を制御しつつ電気分解を行い、カソード側において、(1)  $CO_2 + 4e^- \rightarrow C + 2O^{2-}$ 、で示される反応を生じさせる一方、アノード側においては、(2)  $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ 、で示される反応を生じさせ、カソードの表面にダイヤモンドを析出させる。

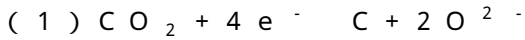
【選択図】 図1



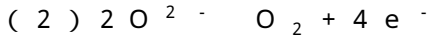
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

CO<sub>2</sub> 雰囲気中において、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合熔融塩、または複数種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩、または少なくとも1種類のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩中にアノードおよびカソードの対を配置し、カソード側に前記混合熔融塩のカチオンを析出させないようにカソード電圧を制御しつつ電気分解を行い、カソードにおいて、



で示される反応を生じさせる一方、アノードにおいては、



で示される反応を生じさせ、カソードの表面にダイヤモンドを析出させることを特徴とするダイヤモンドの製造法。

10

## 【請求項 2】

前記混合熔融塩が熔融 LiCl - KCl - CaCl<sub>2</sub> であることを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンドの製造法。

## 【請求項 3】

前記カソードが Ni から形成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のダイヤモンドの製造法。

## 【請求項 4】

前記アノードがボロンドープダイヤモンドから形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のダイヤモンドの製造法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) から熔融塩電解を用いてダイヤモンドを製造する方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、地球温暖化に起因して世界各地でしばしば異常気象が発生するようになり、人類の産業活動等に伴って排出される温室効果ガス、とりわけ CO<sub>2</sub> の削減の問題が大きく取り上げられている。

30

ところで、CO<sub>2</sub> を削減するためには、省エネルギー技術の開発、および石油、石炭、天然ガス等の化石燃料に代わる新たなエネルギー源の開発が必要であり、また、大気中に排出された CO<sub>2</sub> については、CO<sub>2</sub> の回収・分解技術の開発が必要である。

## 【0003】

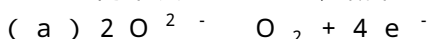
そして後者については、CO<sub>2</sub> を分解して CO<sub>2</sub> 中の炭素を固定する方法がこれまでにいくつか提案されている。

例えば、特許文献 1 には、炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) を含む熔融塩からなる電解浴中に一对の電極を配置し、電解浴中に CO<sub>2</sub> を吹き込むとともに、一对の電極間に CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が還元される電圧を印加して通電を行うことにより、CO<sub>2</sub> を分解して陰極表面に炭素として固定する方法が記載されている。

40

## 【0004】

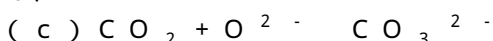
この従来法によれば、陽極において、



で示される反応が生じて、陽極から酸素が発生する一方、陰極では、



で示される反応が生じて、陰極表面上に炭素が析出する。それと同時に、電解槽中において、



で示される反応により CO<sub>2</sub> から生じた炭酸ガスが、陰極に運ばれ、上記 (b) 式の反応

50

により炭素と酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) を生成する。そして、炭素は陰極表面に析出して固定化され、 $O^{2-}$  は陽極へ運ばれる。

【0005】

また、特許文献2には、金属塩化物（アルカリ金属塩化物およびアルカリ土類金属塩化物のうち1種以上）と金属酸化物（アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物のうち1種以上）の混合物の熔融塩からなる電解浴中に、一对の電極を配置し、これらの電極間に電圧を印加するとともに、電解浴中に $CO_2$ を通過させることにより、 $CO_2$ を分解して陰極表面に炭素として固定する方法が記載されている。

【0006】

この従来法によれば、一对の電極間に、金属酸化物の分解電圧以上で、かつ金属塩化物の分解電圧以下の電圧が印加され、それによって、熔融塩中の金属酸化物の電離

(d) アルカリ金属（アルカリ土類金属）酸化物 アルカリ金属（アルカリ土類金属）イオン + 酸化物イオン ( $O^{2-}$ )

によって生じたアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンまたはその両方のイオンが、陰極において電子を受け取ってアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子またはその両方の原子となる。

【0007】

こうして生成されたアルカリ金属原子およびアルカリ土類金属原子は、いずれも、非常に高い還元能力を有している。そのため、陰極においては、アルカリ金属（アルカリ土類金属）原子が $CO_2$ を還元して固体炭素が形成される。

(e) アルカリ金属（アルカリ土類金属）原子 +  $CO_2$  C + アルカリ金属（アルカリ土類金属）酸化物

一方、陽極では、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) から電子が取り除かれて酸素が発生する。

(f)  $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^{-}$

【0008】

しかしながら、これらの従来法はいずれも、専ら $CO_2$ を分解し、炭素として固定することを目的としており、そして、従来技術においては、固定炭素の有効利用を図ること、すなわち、 $CO_2$ の分解および固定と同時に、高付加価値の炭素材料を製造することは殆ど考えられていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2010-53425号公報

【特許文献2】特開2013-237901号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の課題は、 $CO_2$ の分解と同時に、 $CO_2$ を原料とした高付加価値の炭素材料の製造が可能な方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明は、 $CO_2$ 雰囲気中において、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合熔融塩、または複数種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩、または少なくとも1種類のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩中にアノードおよびカソードの対を配置し、カソード側に前記混合熔融塩のカチオンを析出させないようにカソード電圧を制御しつつ電気分解を行い、カソードにおいて、

(1)  $CO_2 + 4e^{-} \rightarrow C + 2O^{2-}$

で示される反応を生じさせる一方、アノードにおいては、

(2)  $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^{-}$

10

20

30

40

50

で示される反応を生じさせ、カソードの表面にダイヤモンドを析出させることを特徴とするダイヤモンドの製造法を構成したものである。

【0012】

上記構成において、前記混合溶融塩が溶融  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$  であることが好ましく、また、前記カソードが  $\text{Ni}$  から形成されていることが好ましい。

また、前記アノードがポロンドープダイヤモンドから形成されていることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、 $\text{CO}_2$  雰囲気中において、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合溶融塩、または複数種類のアルカリ土類金属ハライドの混合溶融塩、または少なくとも1種類 10  
のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合溶融塩を電気分解し、カソードにおいて  $\text{CO}_2$  を直接還元して、カソード表面にダイヤモンドを析出させることによって、 $\text{CO}_2$  を分解すると同時に、 $\text{CO}_2$  を原料として、ダイヤモンドという高付加価値の炭素材料を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明によるダイヤモンドの製造法の原理を説明する図である。

【図2】本発明によるダイヤモンドの製造法の効果を確認するための実験装置の構成を示す図である。

【図3】図2の実験装置によって得られたカソード上の析出物のラマンスペクトルを、ポロンドープダイヤモンドのラマンスペクトルと比較したグラフである。 20

【図4】図2の実験装置によって得られたカソード上の析出物のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施例を説明する。

図1は、本発明による、炭酸ガスの直接電解によるダイヤモンドの製造法の原理図である。

図1を参照して、本発明によれば、まず、ヒーター（図示はされない）を備えた電解槽 1 内に、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合溶融塩、または複数種類のアルカリ土類 30  
金属ハライドの混合溶融塩、または少なくとも1種類のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合溶融塩 2 が準備される。

【0016】

混合溶融塩 2 としては  $\text{CO}_2$  を良く溶解し得るものであって、かつ、融点が低く、物理的および化学的に安定なものを使用することが好ましく、例えば溶融  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$  を挙げることができる。

【0017】

そして、 $\text{CO}_2$  雰囲気中において、混合溶融塩 2 中にカソード 3 およびアノード 4 が浸漬され、カソード 3 およびアノード 4 間には電源 5 が接続される。

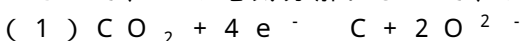
カソード 3 は、ダイヤモンド形成に対して触媒性が高い材料、好ましくは  $\text{Ni}$  から形成される。 40

アノード 4 は、公知の適当な材料、例えば、グラッシーカーボン、好ましくはポロンドープダイヤモンドから形成されている。ポロンドープダイヤモンドをアノードとすることによって、アノード 4 を安定した酸素発生電極とし、酸素以外の一酸化炭素や  $\text{CO}_2$  のアノード 4 からの発生を防止できる。

【0018】

こうして、 $\text{CO}_2$  雰囲気中において、カソード 3 側に混合溶融塩 2 のカチオンを析出させないようにカソード電圧を制御しつつ電気分解がなされる。

そして、この電気分解によって、カソード 3 において、



で示される反応が生じて、カソード 3 の表面にダイヤモンドが析出する一方、アノード 4 50

においては、



で示される反応が生じて、アノード4の表面から酸素が発生する。

【0019】

こうして、本発明の方法によれば、CO<sub>2</sub> 雰囲気中において、複数種類のアルカリ金属ハライドの混合熔融塩、または複数種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩、または少なくとも1種類のアルカリ金属ハライドと少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハライドの混合熔融塩を電気分解し、カソードにおいてCO<sub>2</sub>を直接還元して、カソード表面にダイヤモンドを析出させることで、CO<sub>2</sub>の分解と同時に、CO<sub>2</sub>を原料とした高付加価値の炭素材料（ダイヤモンド）の製造を行うことができる。

10

【0020】

本発明の効果を確認すべく、実験を行ってその結果を評価した。

図2は実験装置の概略構成を示す図である。図2を参照して、実験装置は反応容器12を有し、反応容器12は蓋13によって密封可能になっている。蓋13にはCO<sub>2</sub>の供給口15および排出口20が設けられている。

【0021】

実験装置はまた、反応容器12内に収容された電解槽10を有し、電解槽10には混合熔融塩11が貯蔵される。電解槽10はパイレックス（登録商標）坩堝からなっている。

また、実験装置は、混合熔融塩11中に配置される、カソード17およびアノード19と参照電極18を有し、さらに、混合熔融塩11の温度を測定する熱電対16を有しており、カソード17、アノード19、参照電極18および熱電対16は、いずれも、蓋13に取り付けられている。

20

【0022】

カソード17はNi線から形成され、アノード19はグラッシーカーボン棒から形成されている。また、参照電極18は、Agイオンを溶解させた混合熔融塩11をパイレックス（登録商標）管に入れその中にAg線を浸漬したのから構成されている。

カソード17、アノード19および参照電極18は電源（図示はしない）に接続されている。電源はガルバノスタットからなっている。

【0023】

実験装置は、さらに、反応容器12内の電解槽10を加熱するための電気炉14を有している。電気炉14は、反応容器12の周囲を取り囲むように配置されている。

30

【0024】

[実験1]

混合熔融塩11として熔融LiCl - KCl - CaCl<sub>2</sub>（52.3 : 11.6 : 36.1 mol%）を用い、混合熔融塩11の温度を450℃として、反応容器12内をCO<sub>2</sub> 雰囲気に維持しながら、カソード17およびアノード19間に0.9V（vs. Li<sup>+</sup>/Li）の定電圧で1時間の通電を行い電気分解した。電気分解によって析出物が積層したカソード17を取り出し、試料1とした。

【0025】

試料1のラマン散乱スペクトルを分析した。図3は試料1のラマンスペクトルをポロンドープダイヤモンドと比較したグラフである。図3中、C1は試料1のラマンスペクトルを表し、C2はポロンドープダイヤモンドのラマンスペクトルを表している。

40

【0026】

図3のグラフからわかるように、試料1のラマンスペクトルには、1330 cm<sup>-1</sup>付近にダイヤモンドに起因するラマンシフトが生じており、このことから、カソード17上にダイヤモンドが形成されていることが確認された。

【0027】

さらに、試料1のSEM観察を行った。図4には、試料1のSEM画像を示した。

図4のSEM画像中には直径約100nm程度の四角い析出物が多数存在し、そして、これらの析出物は白くなっているが、これは析出物が絶縁体であることを示すものであり

50

、よって、このSEM画像から、絶縁体であるダイヤモンドの形成が確認された。

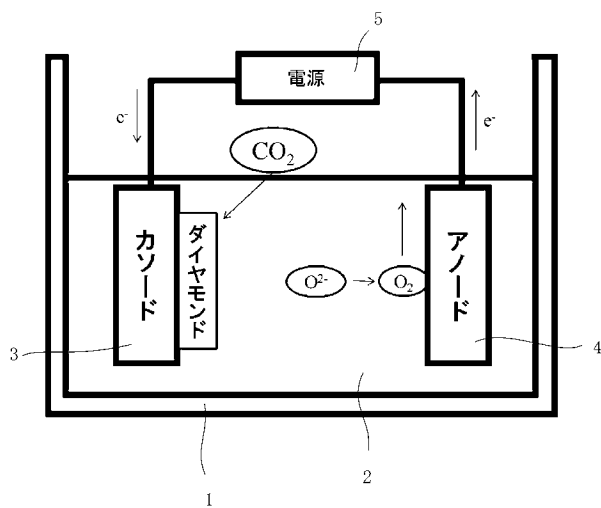
【符号の説明】

【0028】

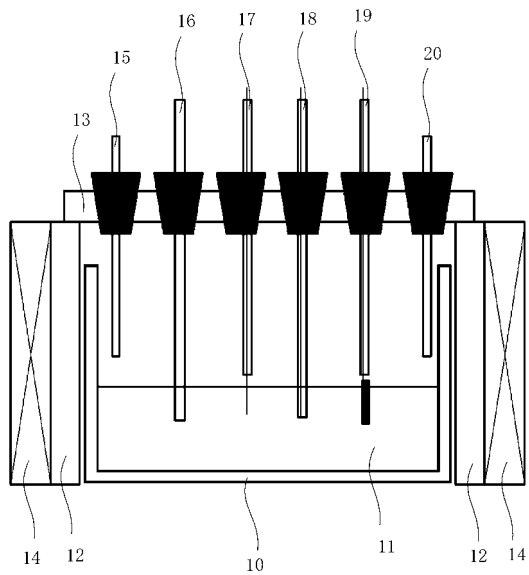
- 1 電解槽
- 2 混合熔融塩
- 3 カソード
- 4 アノード
- 5 電源
- 10 電解槽
- 11 混合熔融塩
- 12 反応容器
- 13 蓋
- 14 電気炉
- 15 CO<sub>2</sub>の供給口
- 16 熱電対
- 17 カソード
- 18 参照電極
- 19 アノード
- 20 CO<sub>2</sub>の排出口

10

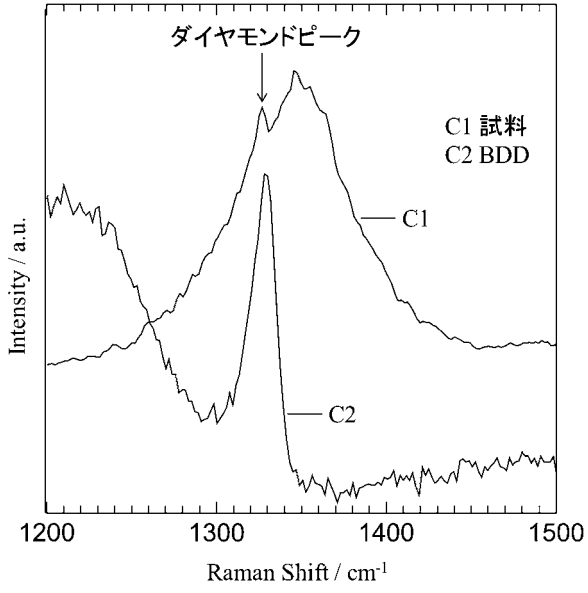
【図1】



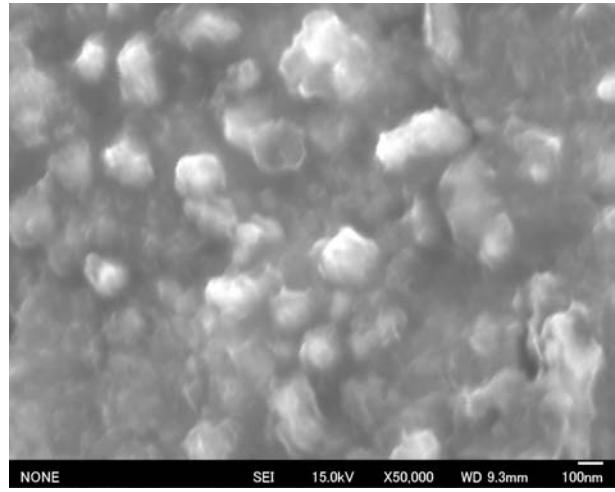
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K011 AA16 AA17 DA11  
4K021 AA09 BA01 BA17