

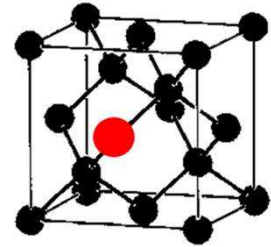
# ダイヤモンド電極を用いた石炭火力排ガス中の CO<sub>2</sub>からの基幹物質製造開発事業

学校法人慶應義塾  
学校法人東京理科大学  
一般財団法人カーボンフロンティア機構

発表者：慶應義塾大学理工学部 栄長 泰明

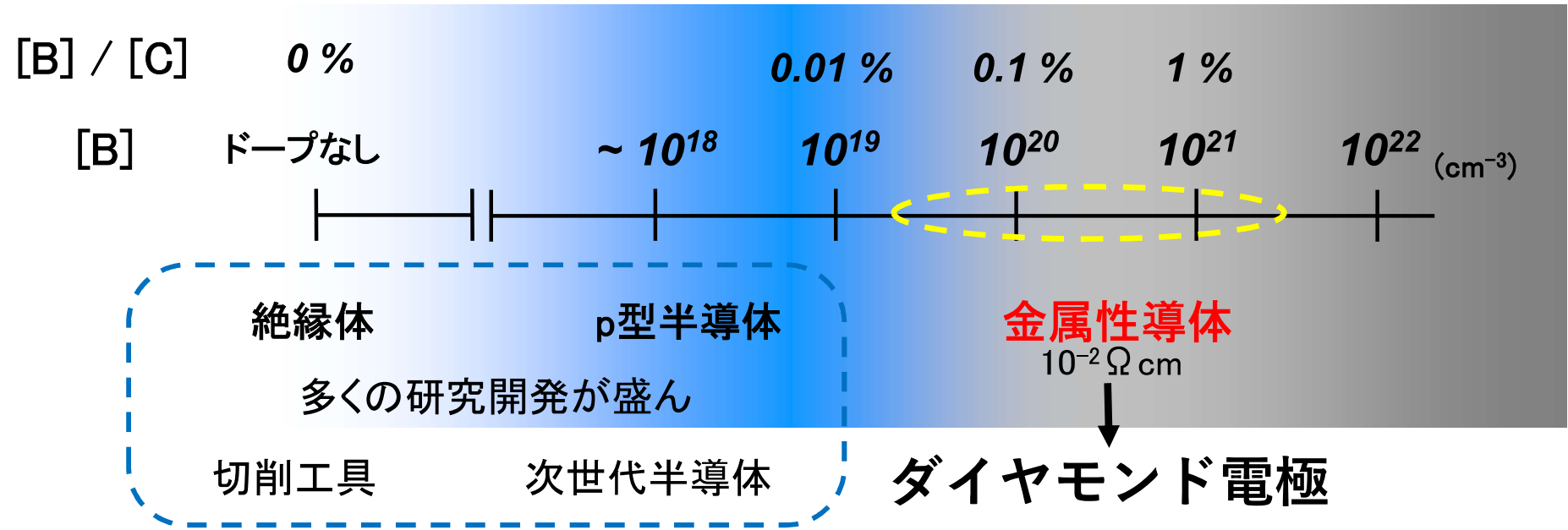
# ダイヤモンド電極

次世代電極：ホウ素をドーピングした導電性のダイヤモンド



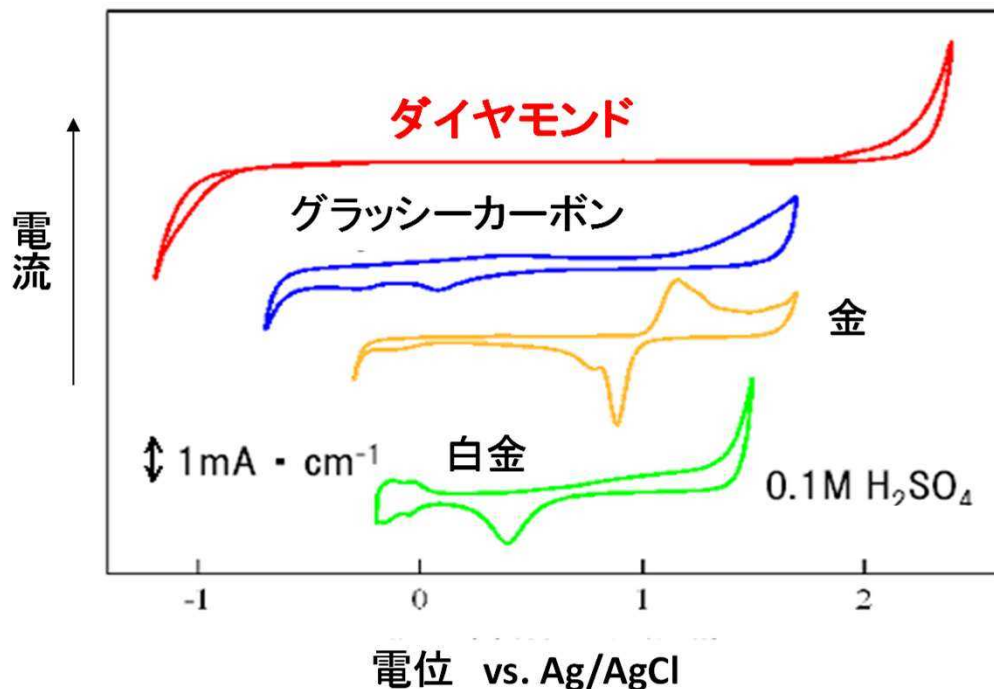
●炭素(C)  
●ホウ素(B)

**Boron-doped Diamond (BDD)**



# ダイヤモンド電極

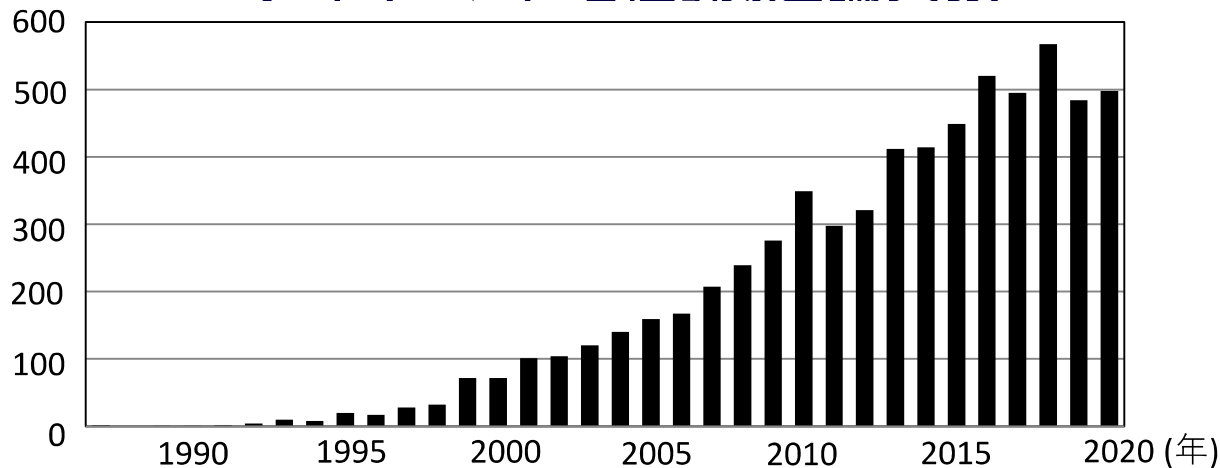
「電極」として用いると特異な性能を示す！



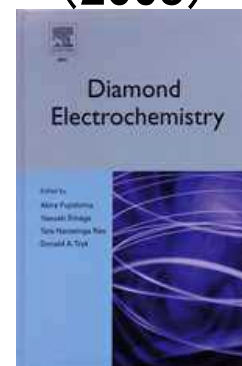
広い電位窓  
小さな充電電流  
活性種の効率的生成  
⇒優れた電極特性

**耐久性・安定性**

## 「ダイヤモンド電極」関連論文数



初の英語本  
(2005)



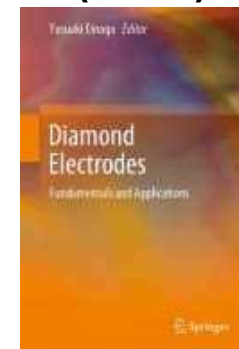
Akira Fujishima  
Yasuaki Einaga

初の日本語本  
(2015)



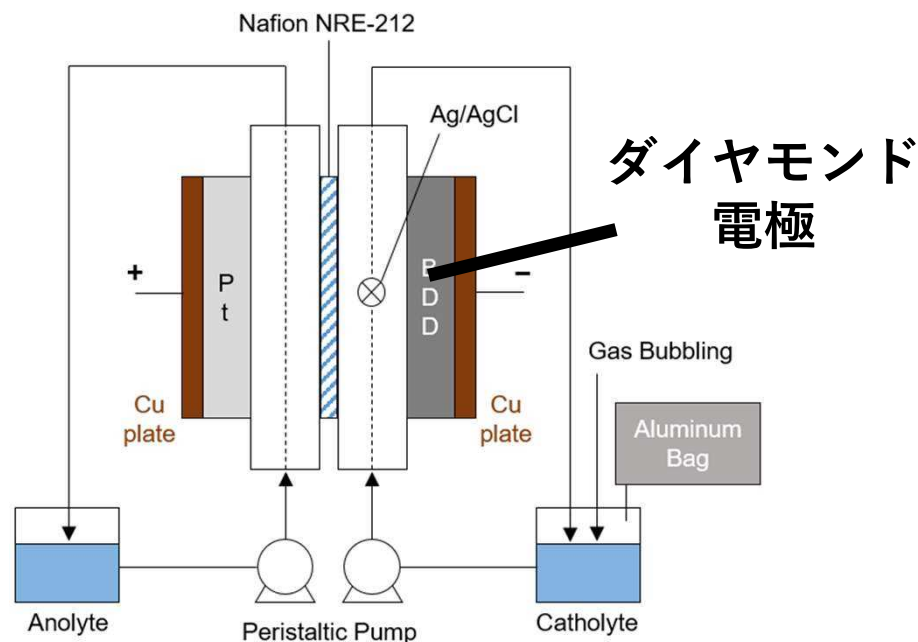
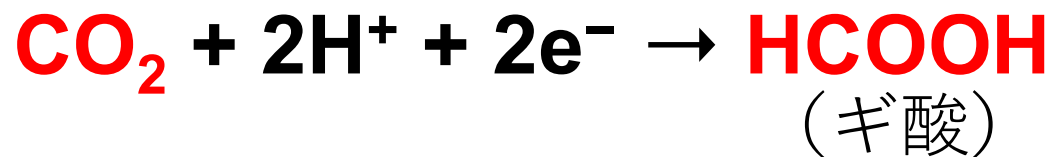
栄長泰明

新刊  
(2022)



Yasuaki Einaga

# 小型セル (100mL) での 電解効率約100%のギ酸生成(2018年)



流速 (mL min <sup>-1</sup> )	ファラデー 効率HCOOH (%)	ファラデー効 率 H <sub>2</sub> (%)	全ファラデー 効率(%)
20	35	41	76
50	85	8.6	95
100	91	3.6	95
200	95	4.1	100
500	88	8.1	99

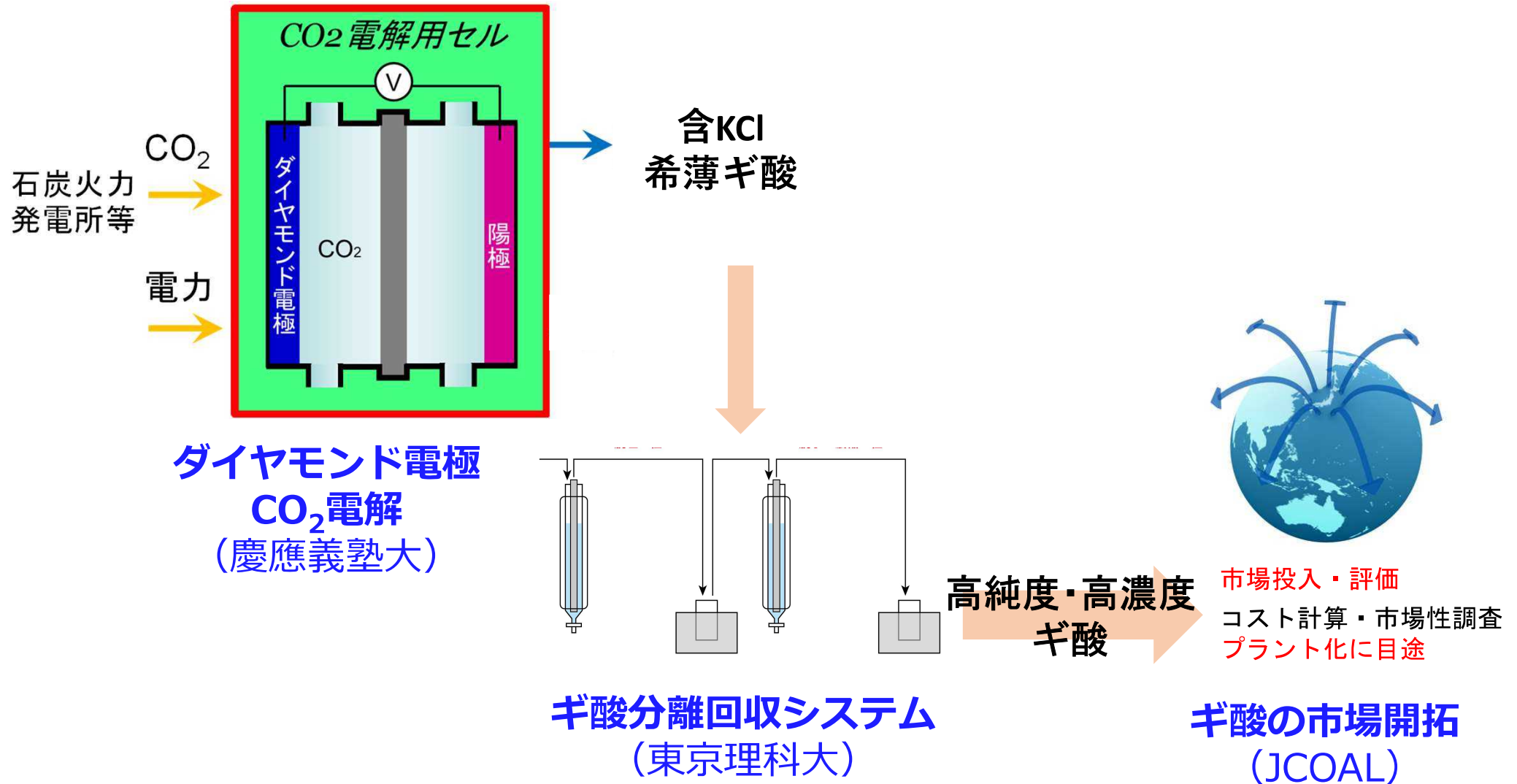
Current density: -2.0 mA/cm<sup>2</sup>  
Electrolyte: KCl

日経産業新聞2018年2月22日

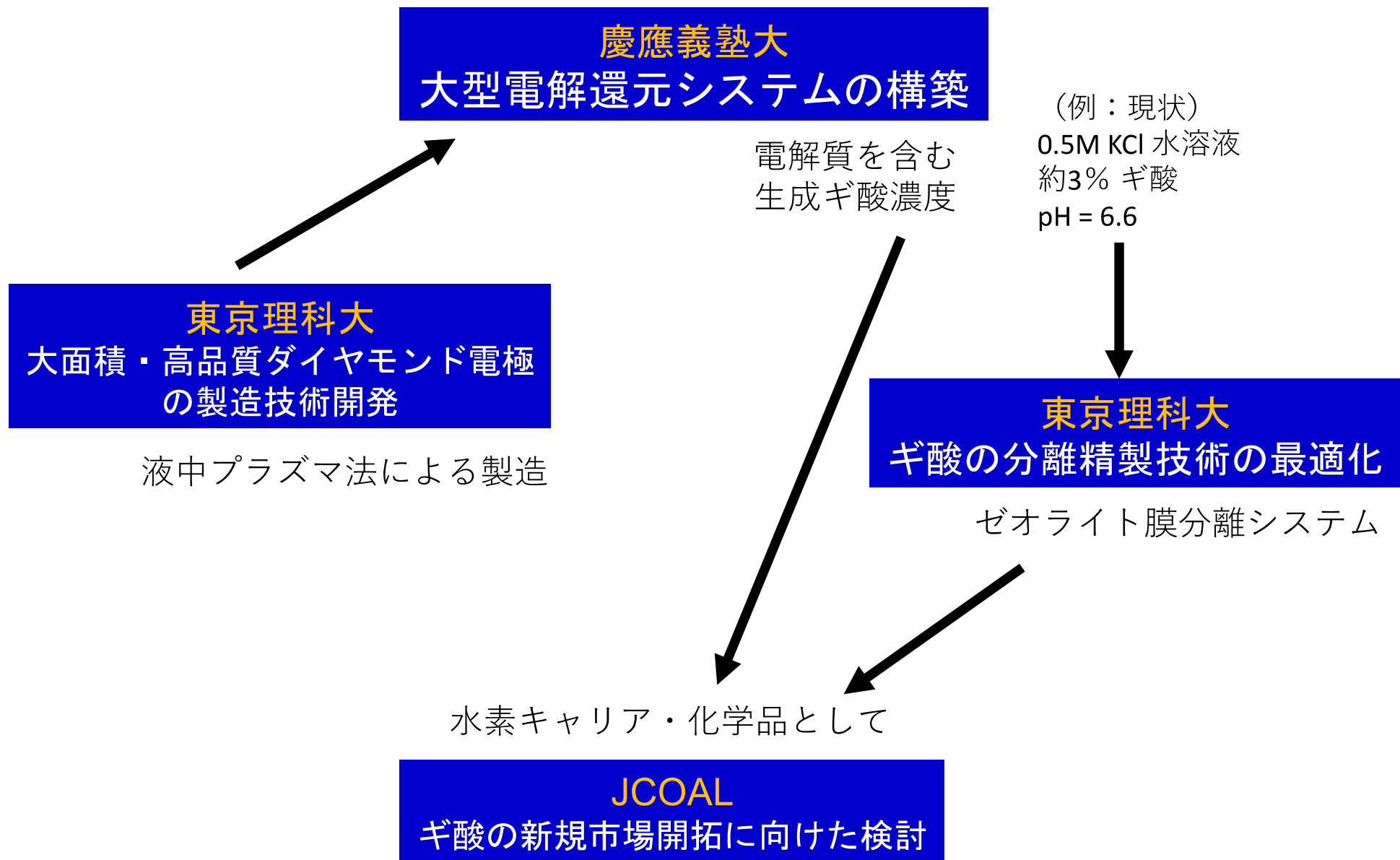
*Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2639 (2018).

# 1. テーマ概要

## ダイヤモンド電極によるCO<sub>2</sub>電解還元システムの構築



## 2 実施体制（役割分担）



# 3 研究開発の工程

## 研究開発項目1 大型電解還元システムの構築

慶應義塾大

## 研究開発項目2 大面積・高品質ダイヤモンド電極の製造技術開発

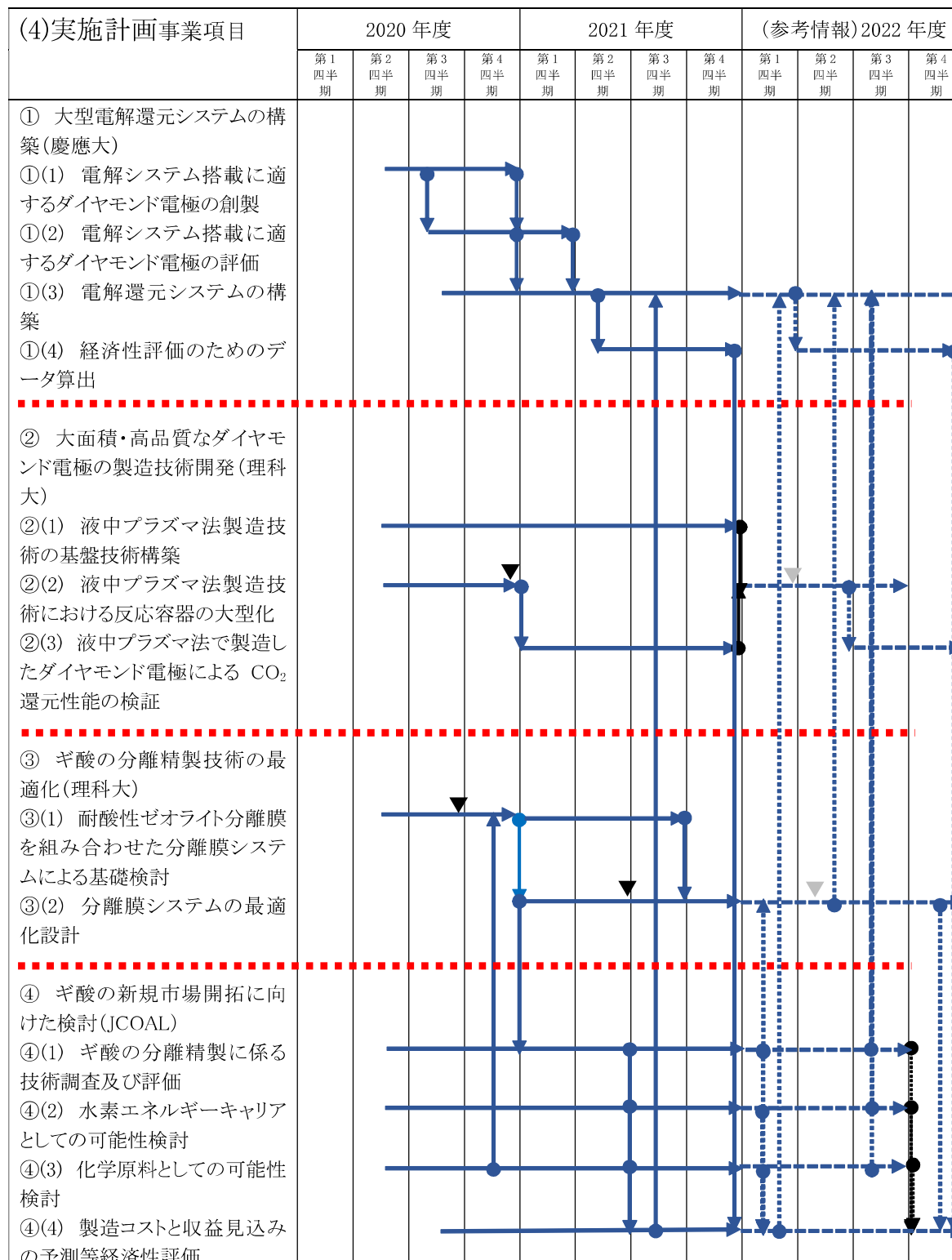
東京理科大

## 研究開発項目3 ギ酸の分離精製技術の最適化

東京理科大

## 研究開発項目4 ギ酸の新規市場開拓に向けた検討

JCOAL



# 4 研究開発成果

## ①慶應義塾大

### 大型電解還元システムの構築

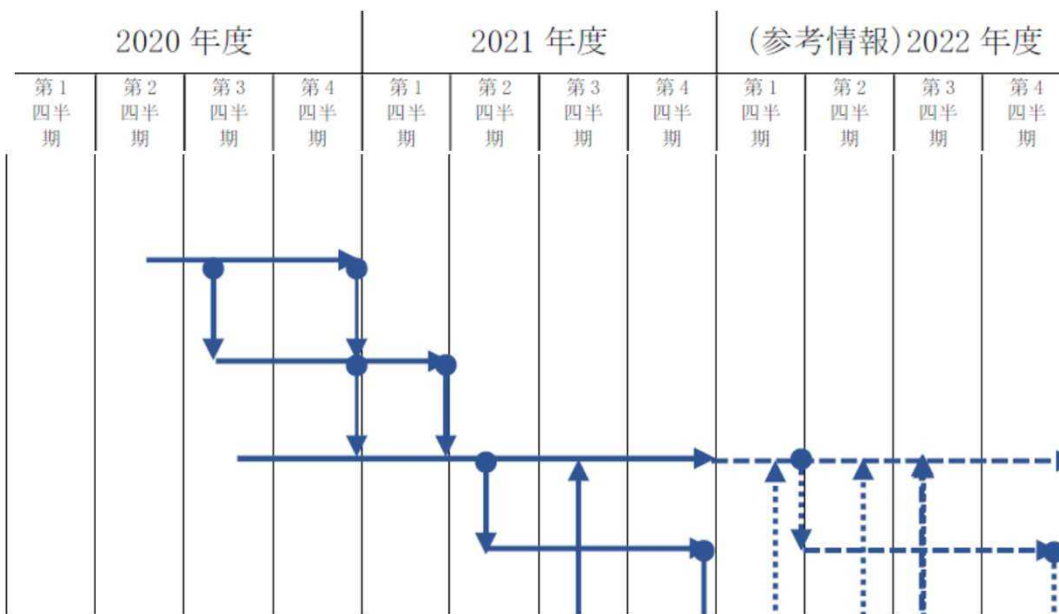
① 大型電解還元システムの構築(慶應大)

①(1) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の創製

①(2) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の評価

①(3) 電解還元システムの構築

①(4) 経済性評価のためのデータ算出



目標

(1) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の創製

(2) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の評価

(3) 電解還元システムの構築

(4) 経済性評価のためのデータ算出

熱フィラメントCVD法において  
下記の性能をもつ電極製造を行う。

- ・ホウ素濃度 (0.1%~1%)
- ・sp<sup>2</sup>成分が検知されないこと
- ・電解効率90%・24時間性能維持

電極面積200cm<sup>2</sup>、400cm<sup>2</sup>

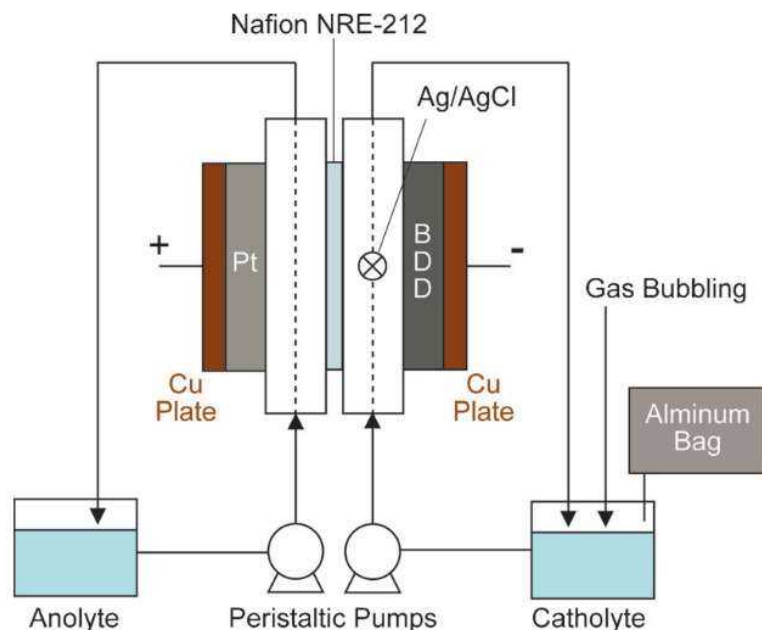
反応速度 0.2kg/(m<sup>2</sup>・h)・電解効率 90%  
1週間以上の耐久性

経済性評価を行うためのデータ算出



# 背景：開始前の成果

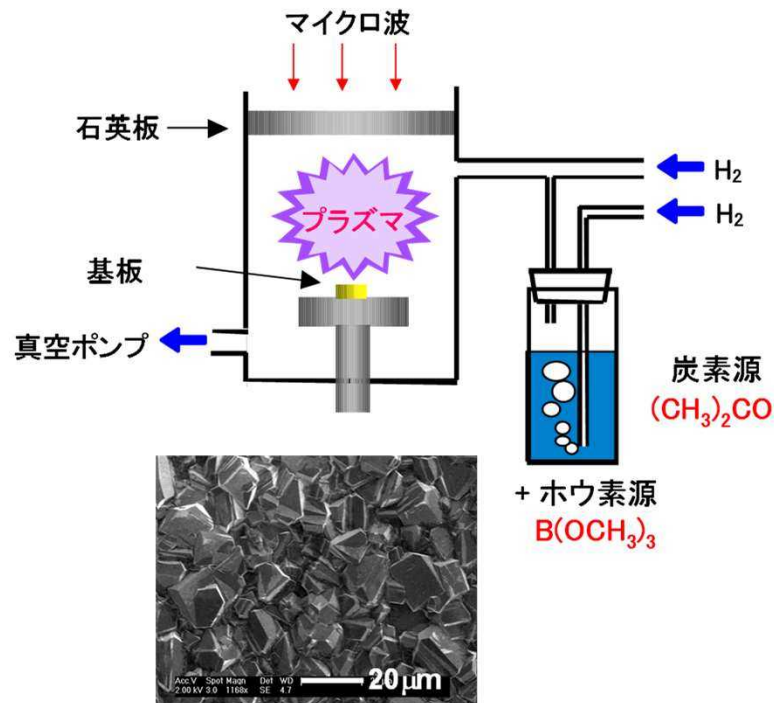
## CO<sub>2</sub>からのギ酸生成



電解効率 94.7%

Angew. Chem. Int. Ed. 57, 2639 (2018).

## マイクロ波プラズマCVDによる



◎品質

◎性能

×大面積化

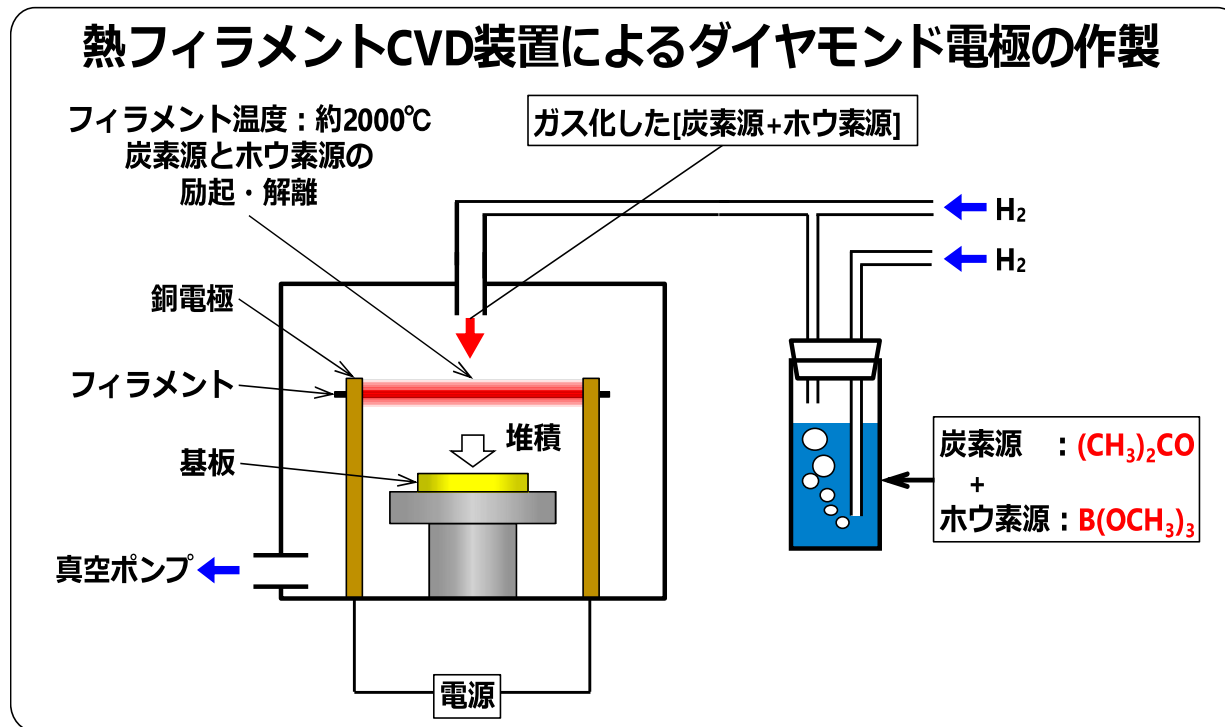
×製造コスト



## 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド電極の製造

# 準備した熱フィラメントCVDによるダイヤモンド電極

小型セルと同じ評価を行うため、2インチウエハに製膜



① A-1

② A-2

③ A-3

④ A-4

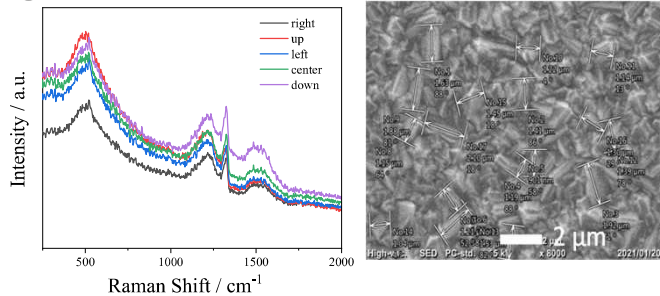
⑤ B-1

⑥ B-2

⑦ B-3

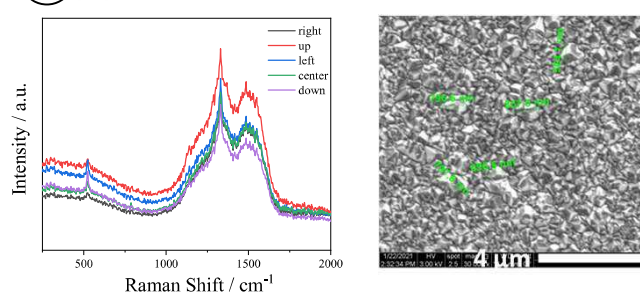
ラマンスペクトル  
SEM (粒径観測)  
GDOES (ホウ素濃度)  
CO<sub>2</sub>還元：ギ酸生成

①A-1



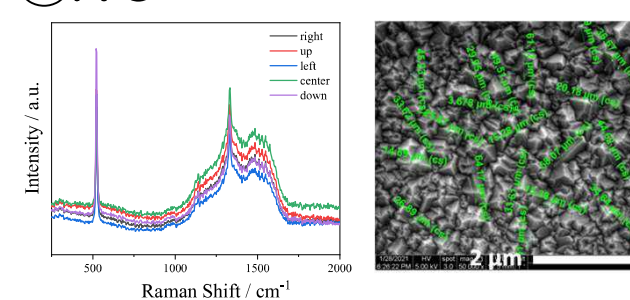
ホウ素濃度0.75 %  
 粒径1.5 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成67%

②A-2



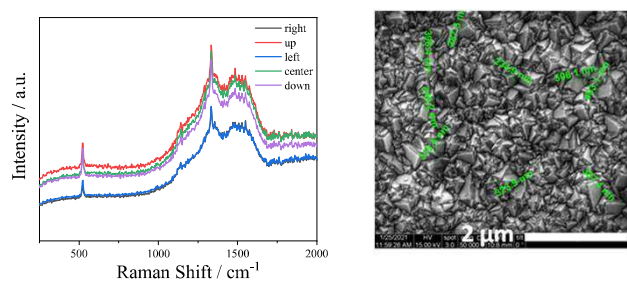
ホウ素濃度0.43 %  
 粒径0.7 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成71%

③A-3



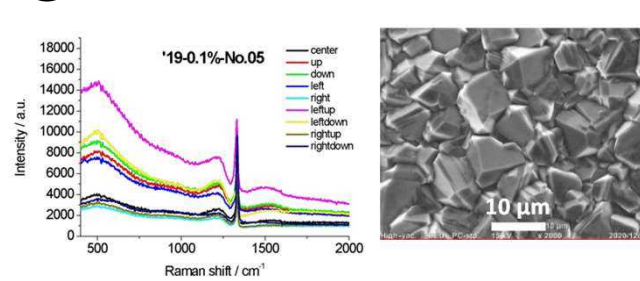
ホウ素濃度0.19 %  
 粒径0.33 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成73%

④A-4



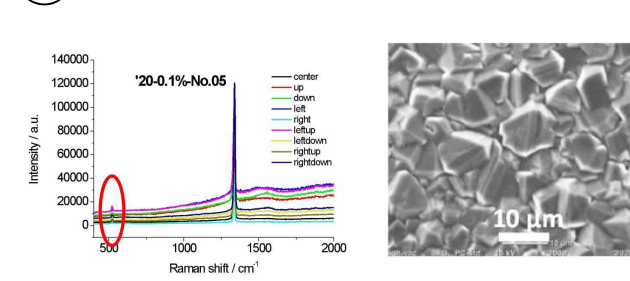
ホウ素濃度0.05 %  
 粒径0.33 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成27%

⑤B-1



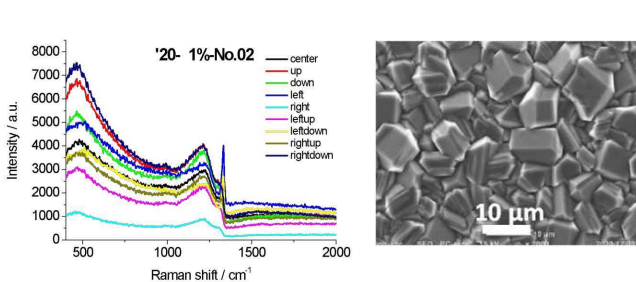
ホウ素濃度約0.5 %  
 粒径11.4 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成82%

⑥B-2



ホウ素濃度約0.1 %  
 粒径11.3 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成65%

⑦B-3

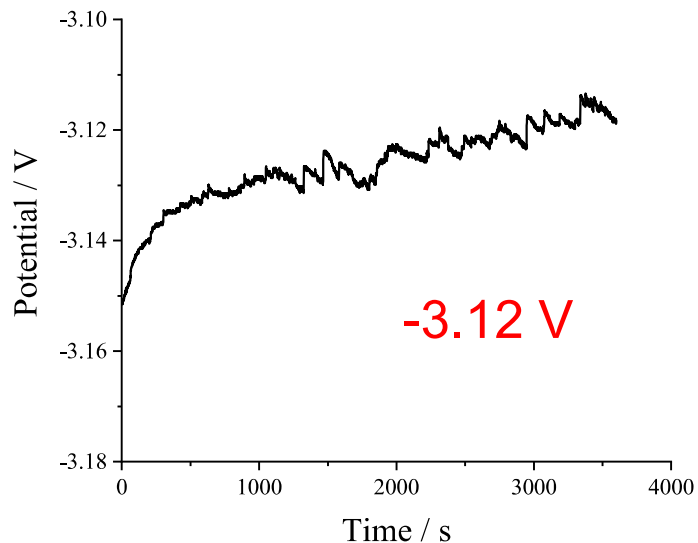


ホウ素濃度約1.0 %  
 粒径11.3 $\mu\text{m}$   
 ギ酸生成34%

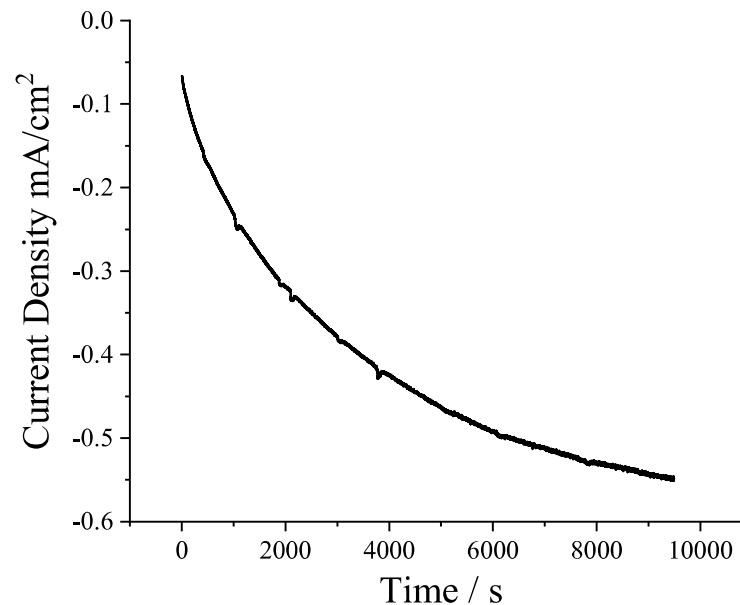
熱フィラメントCVDにおいても製造条件により  
 定電流電解 (2mA/cm<sup>2</sup>) でギ酸高効率生成が可能

# 新しい有用な知見を発見

-2 mA/cm<sup>2</sup> における  
定電流電解



-2.6 V (vs. Ag/AgCl)における  
定電位電解

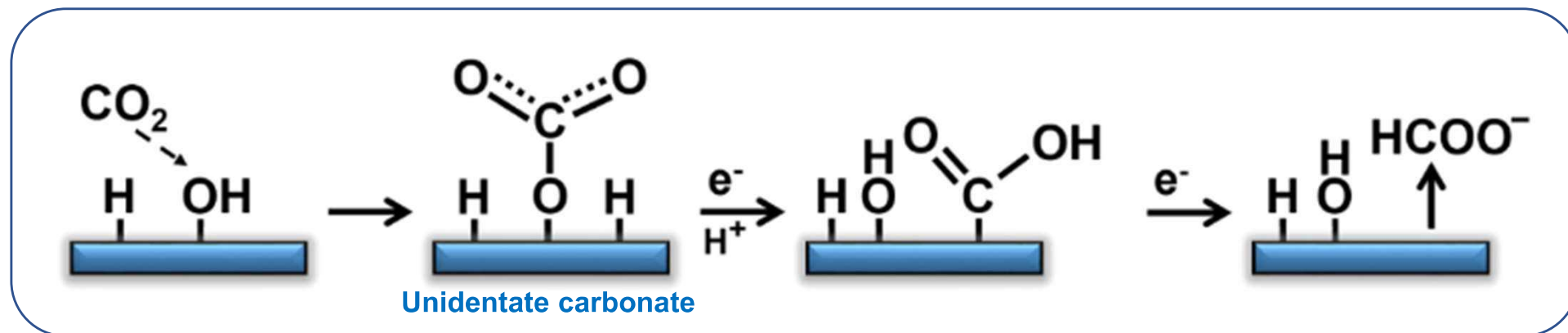


	HCOOH%	H <sub>2</sub> %	CO%
-2 mA/cm <sup>2</sup>	27%	41%	1.4%
-2.6 V (vs. Ag/AgCl)	<b>73%</b>	26%	1.6%

最適な電位に設定することで高効率を達成！

# 電極活性化(activation)の可能性を発見

CO<sub>2</sub> 還元のプロセスにおいて...

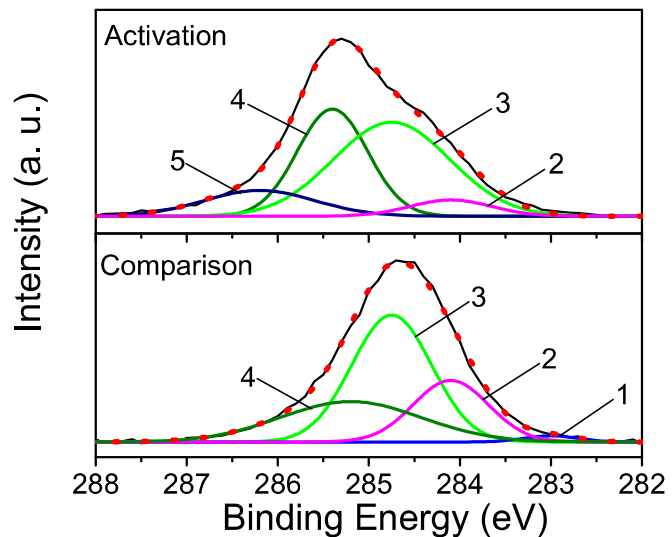


“活性化 (Activation) ”

*JACS Au* 2, 1375 (2022).

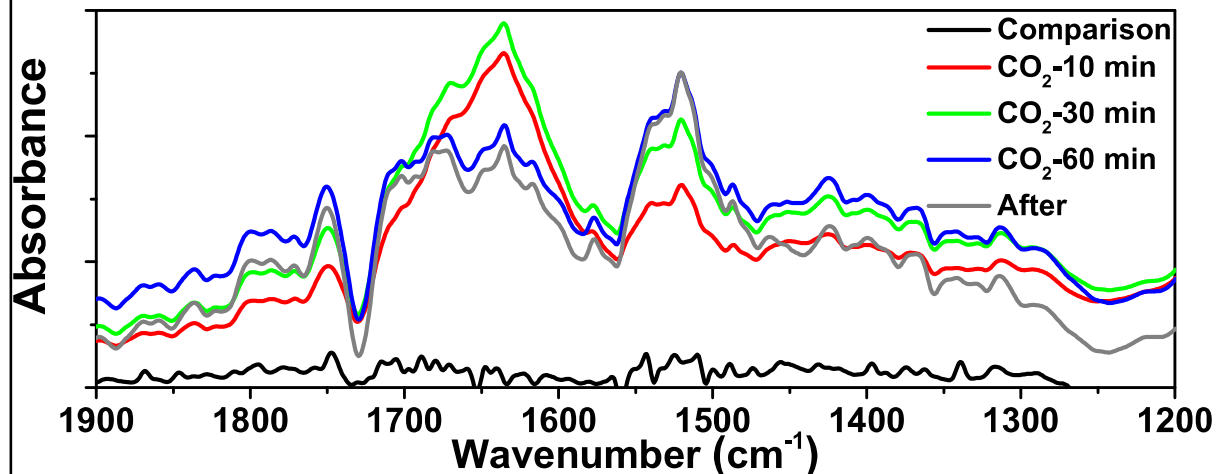
# Activation前後の電極界面

## XPS



	Sp <sup>2</sup> C-C	C-H	Sp <sup>3</sup> C-C	C-O	C=O
Comparison	1.5	22.3	48.8	27.4	-
Activation	-	5.8 ↓	48.2	33.4 ↑	12.6 ↑
	1	2	3	4	5

## ATR-IR



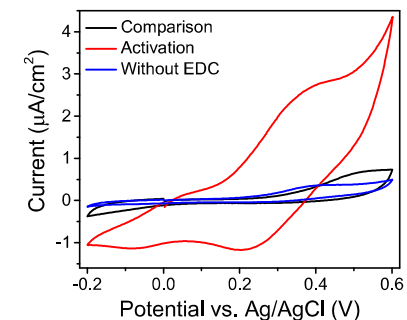
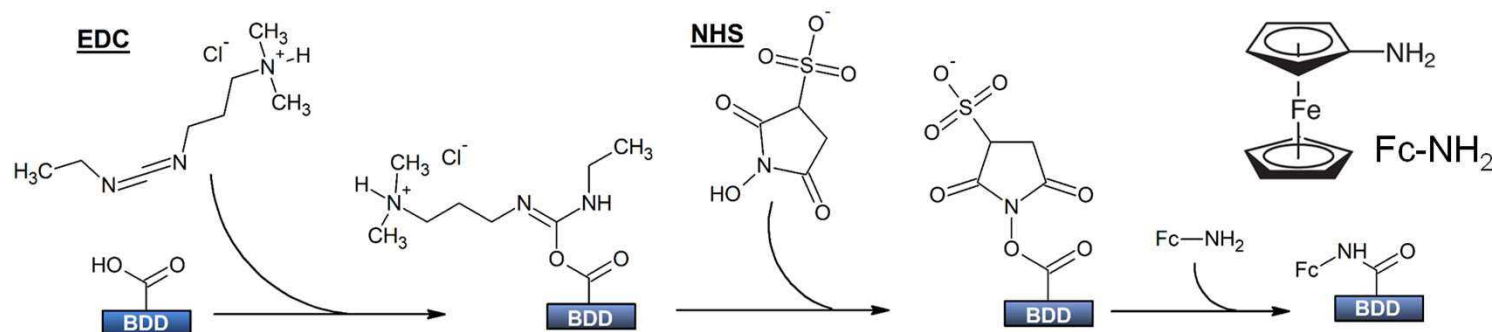
\*Lactones, ketones, carboxylic anhydrides  
1800~1736 cm<sup>-1</sup>  
(stretching vibrations)

**Carboxylic (R-COOH)**  
C=O 1720~1710 cm<sup>-1</sup>  
Vibrations of carboxylic -OH group (carboxylic structure)  
1460~1370 cm<sup>-1</sup>

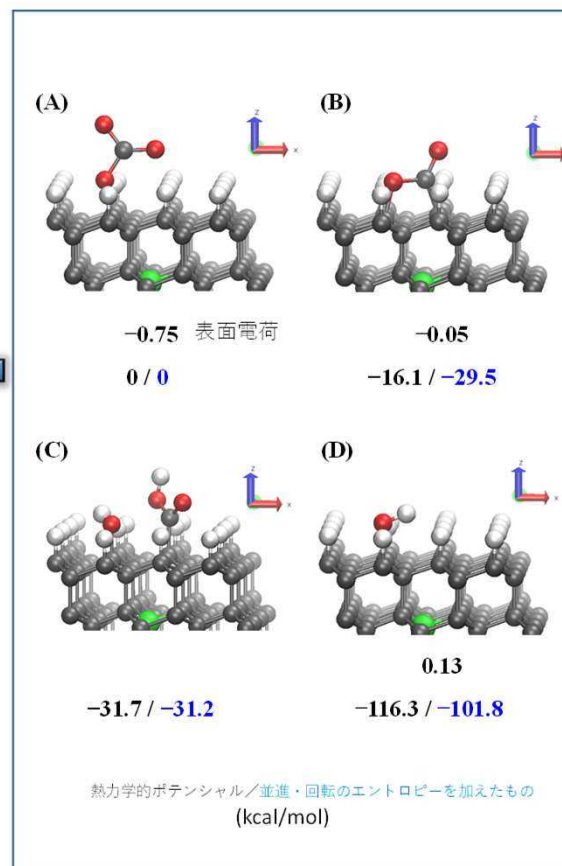
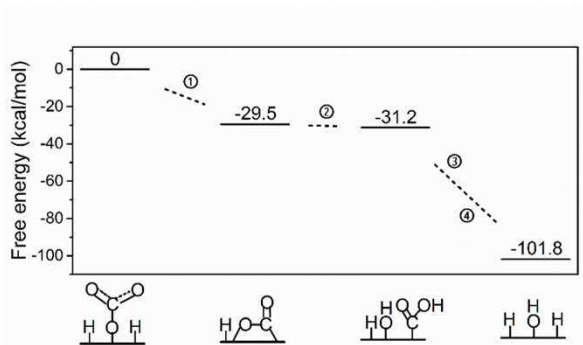
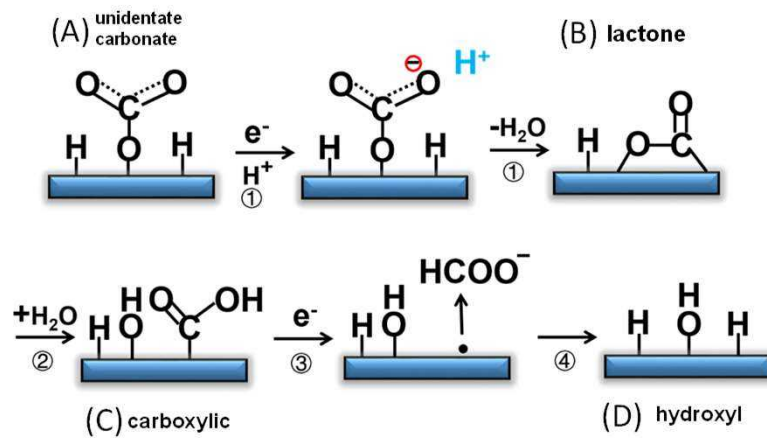
**Water vibrations**  
1650 cm<sup>-1</sup>  
3500 cm<sup>-1</sup>

**Unidentate carbonate**  
(-O-CO<sub>2</sub>)  
1530~1470 cm<sup>-1</sup>  
1370~1300 cm<sup>-1</sup>

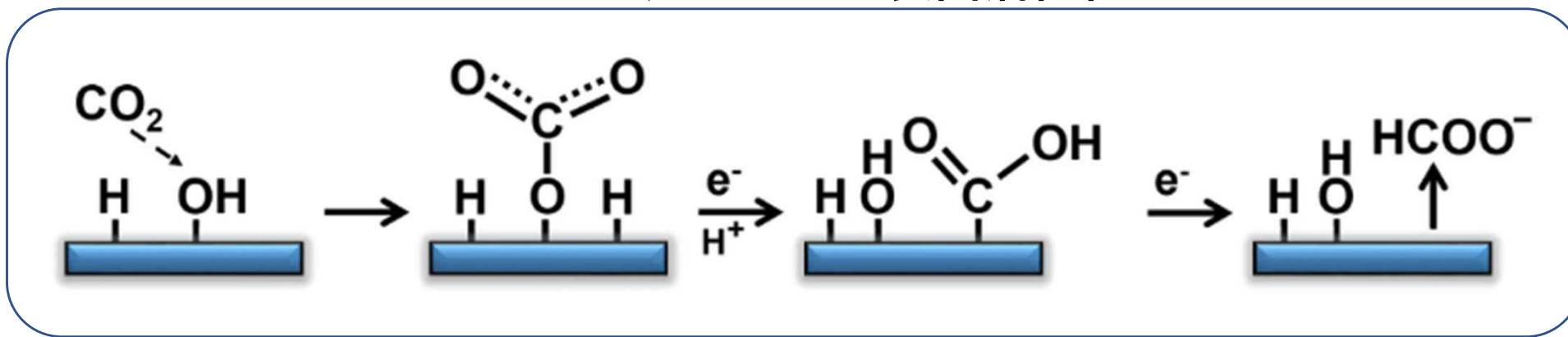
## Fc-NH<sub>2</sub> 修飾の試み







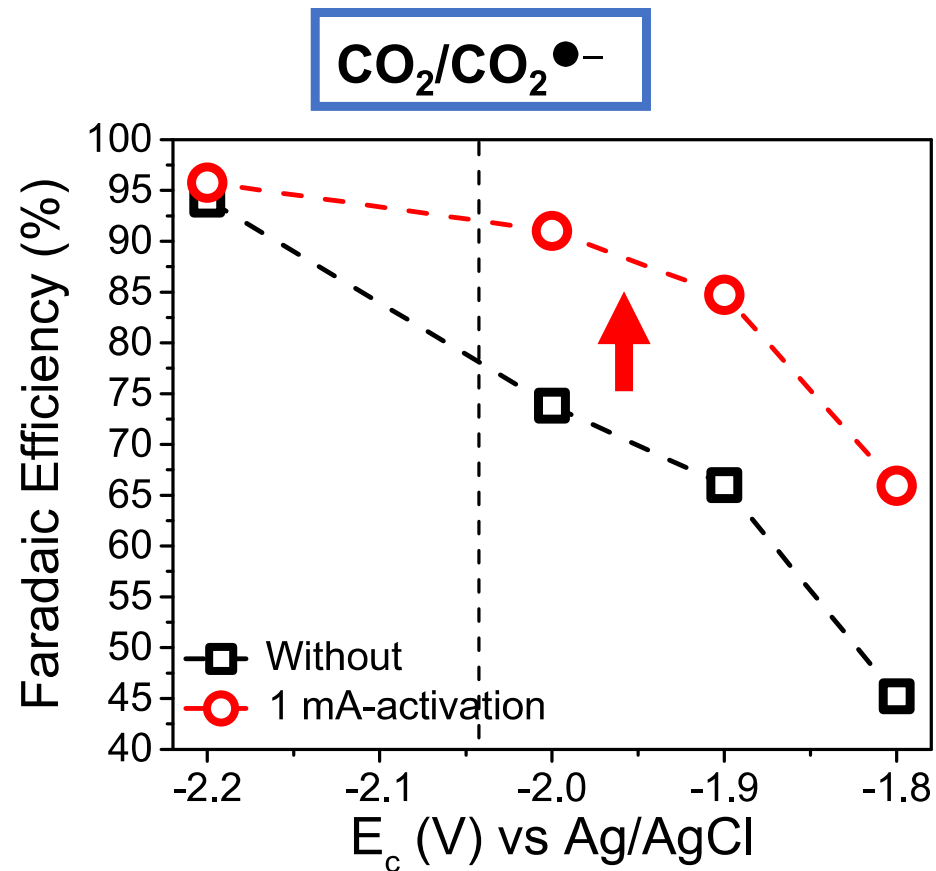
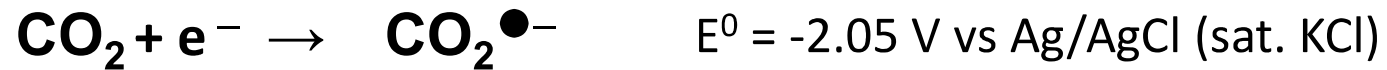
## Activation処理による表面活性化



**JACS Au 2, 1375 (2022).**

ある程度の品質が保証されていれば、CO<sub>2</sub>還元用電極として利用できる

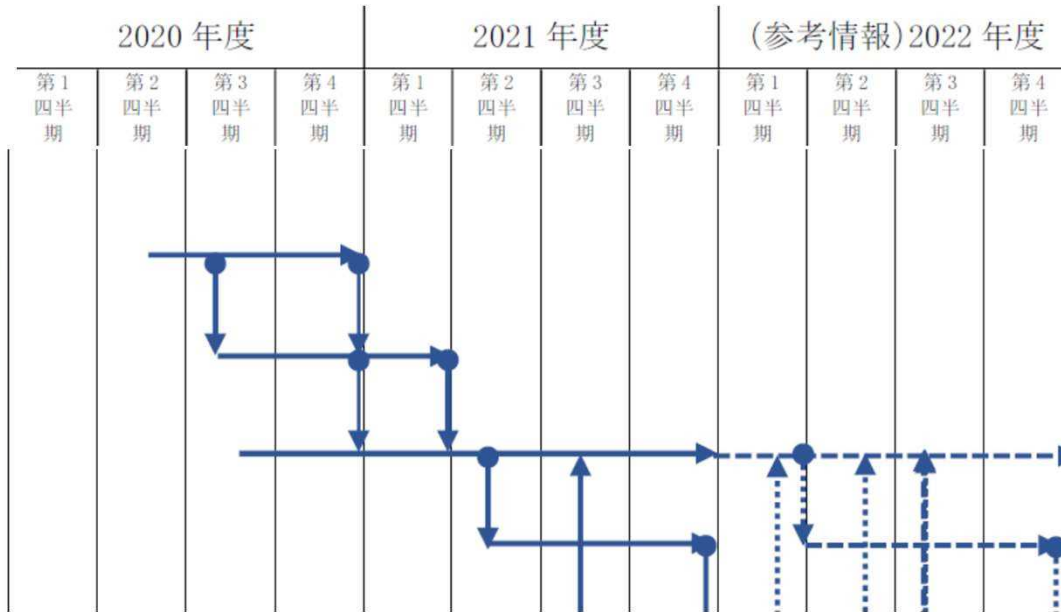
貴な電位 (-2.05 V vs Ag/AgCl よりも正 = **低エネルギー**)  
であってもギ酸生成の効率上昇





# ①慶應義塾大 大型電解還元システムの構築

- ① 大型電解還元システムの構築(慶應大)
- ①(1) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の創製
- ①(2) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の評価
- ①(3) 電解還元システムの構築
- ①(4) 経済性評価のためのデータ算出



目標

- (1) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の創製
- (2) 電解システム搭載に適するダイヤモンド電極の評価

熱フィラメントCVD法において  
下記の性能をもつ電極製造を行う。

- ・ホウ素濃度 (0.1%~1%)
- ・ sp<sup>2</sup>成分が検知されないこと
- ・ 電解効率90%・24時間性能維持

- (3) 電解還元システムの構築

電極面積200cm<sup>2</sup>、400cm<sup>2</sup>  
反応速度 0.2kg/(m<sup>2</sup>・h)・電解効率 90%  
1週間以上の耐久性

- (4) 経済性評価のためのデータ算出

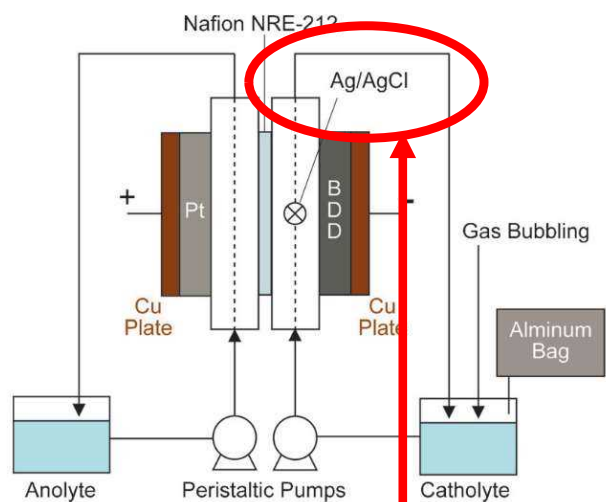
経済性評価を行うためのデータ算出

## 3つの方向性でそれぞれ検討

- 産業化に向けた2電極システムの構築
- 詳細なパラメータ理解→最適な条件を見出す
- 電解槽デザイン

# 産業化に向けた2電極CO<sub>2</sub>還元システム

背景：開始前の成果

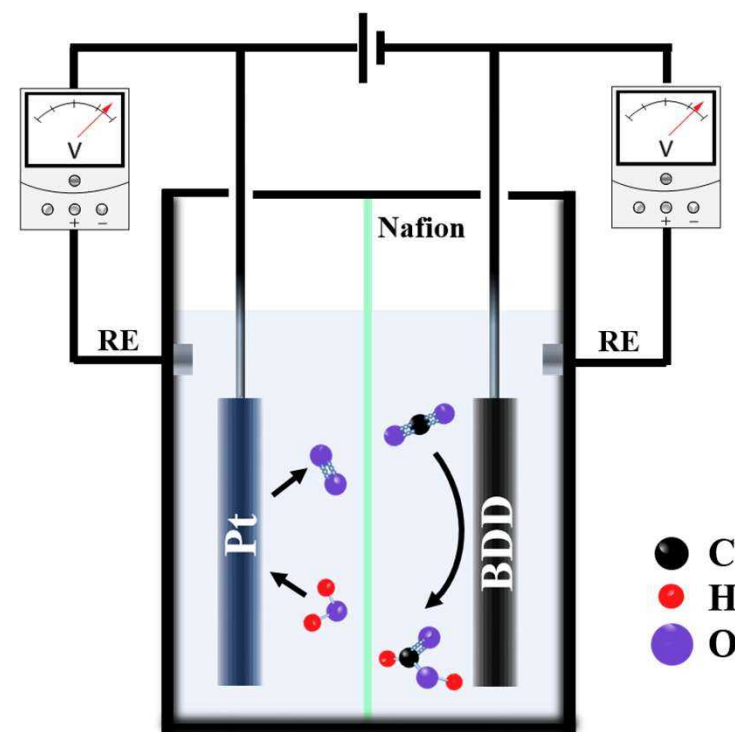


3電極システム  
(Ag/AgCl参照極による電位制御)

電解効率 94.7%

Angew. Chem. Int. Ed. 57, 2639 (2018).

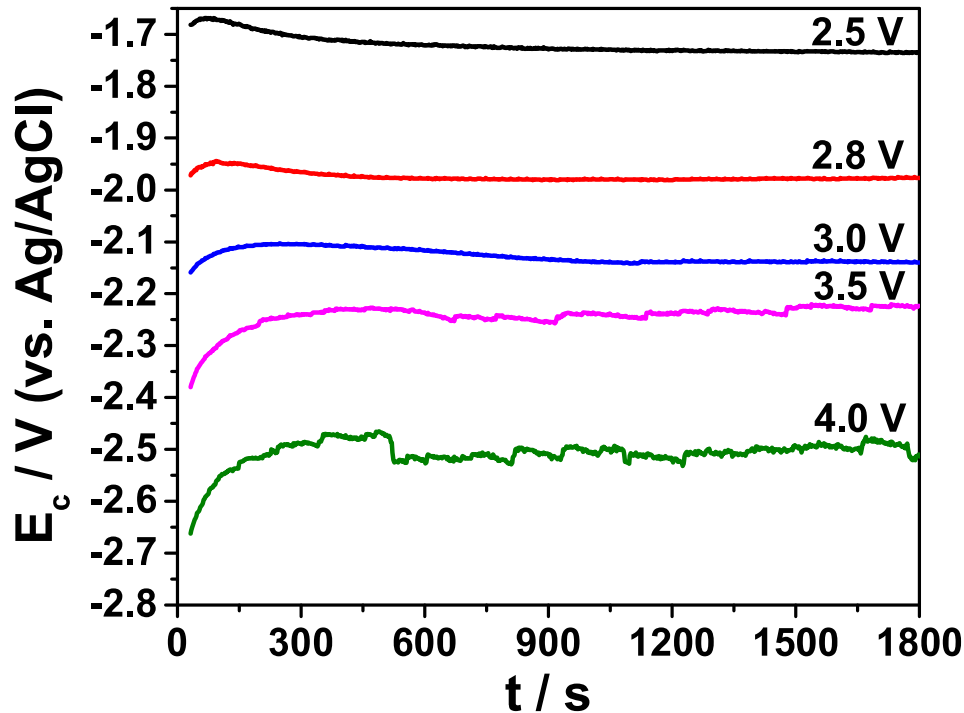
2電極でのシステムが必須



# エネルギー変換効率

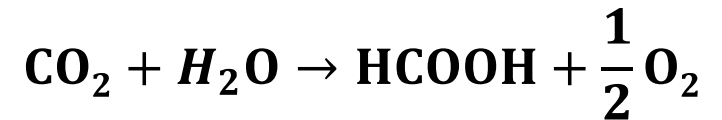
(Electric-to-chemical Energy Conversion Efficiency)

## 電圧制御による依存性



$$\eta_{energy} = \frac{E^\circ \times FE}{V_{cell}}$$

$E^\circ$ : 標準熱力学ポテンシャル  
 $FE$ : ファラデー効率  
 $V_{cell}$ : 印加したセル電圧



$\Delta G_f^\circ$   
(kJ/mol)

-393.5      -237.1      -361.4

標準ギブス  
自由エネルギー

$\Delta G_r = 269.2$  kJ/mol

(Ref. Handbook of Chemistry and Physics 91<sup>st</sup> Edition)

$$E^\circ = \frac{\Delta G_r}{nF} \quad -1.395 \text{ V}$$

$n$ : 反応電子数  
 $F$ : ファラデー定数  
 $\Delta G_r$ : 反応のギブス自由エネルギー

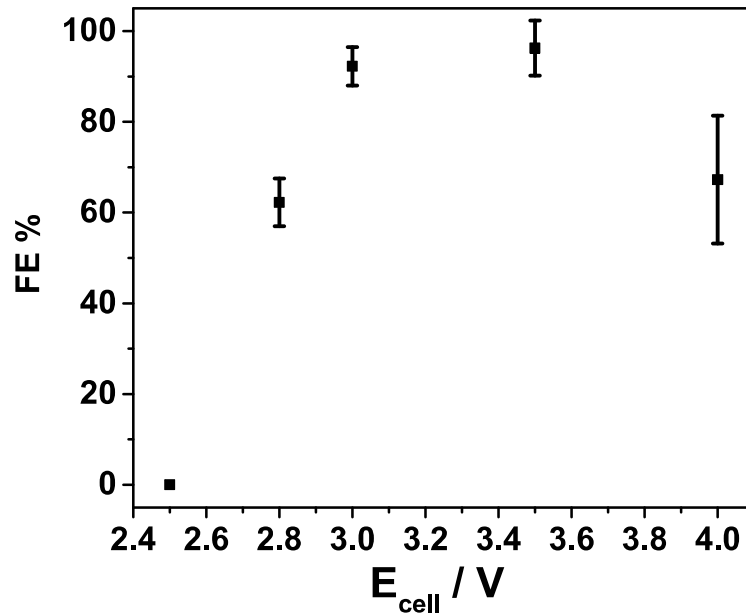
*Energy Environ. Sci.* 10, 2222 (2017).

# 印加電圧によるギ酸生成

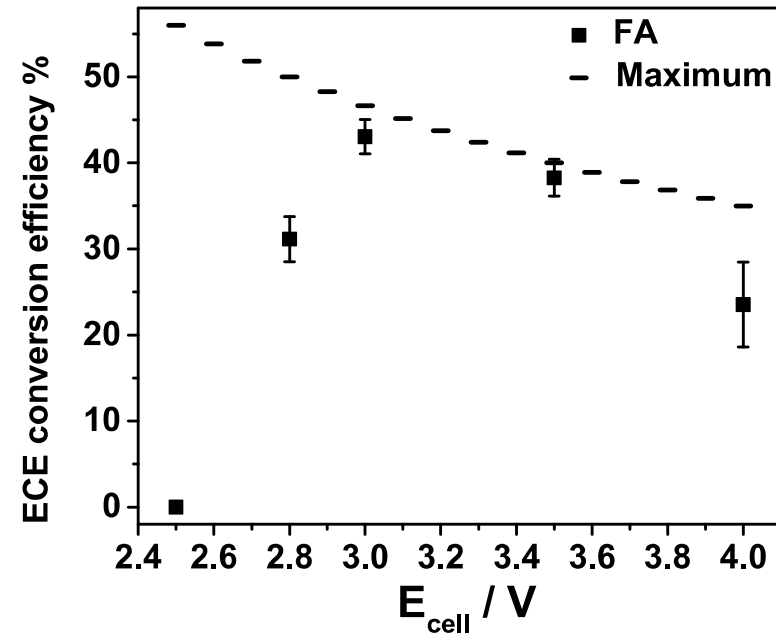
## 電解効率

Voltage (V)	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	ギ酸 (%)	Total (%)	電位 Ec (V. vs. Ag/AgCl)
2.5	88.3	6.4	-	94.7	-1.745
2.8	25.9	15.9	66.75	108.55	-1.991
3.0	5.8	5.9	89.15	100.85	-2.105
3.5	0.5	0.5	97.4	98.4	-2.260
4.0	16.9	19.7	76	112.6	-2.516

## 電解効率



## エネルギー変換効率



電圧3.0Vにて最大値に近い**45%**のギ酸生成エネルギー変換効率を達成  
(電解効率は**89%**)

*Sustainable Energy and Fuels* 5, 2590 (2021).

# CO<sub>2</sub>還元システム設計における重要要因 (間欠還元法)

## 背景：開始前の成果

3-5 装置構成図1 【従来の実験】

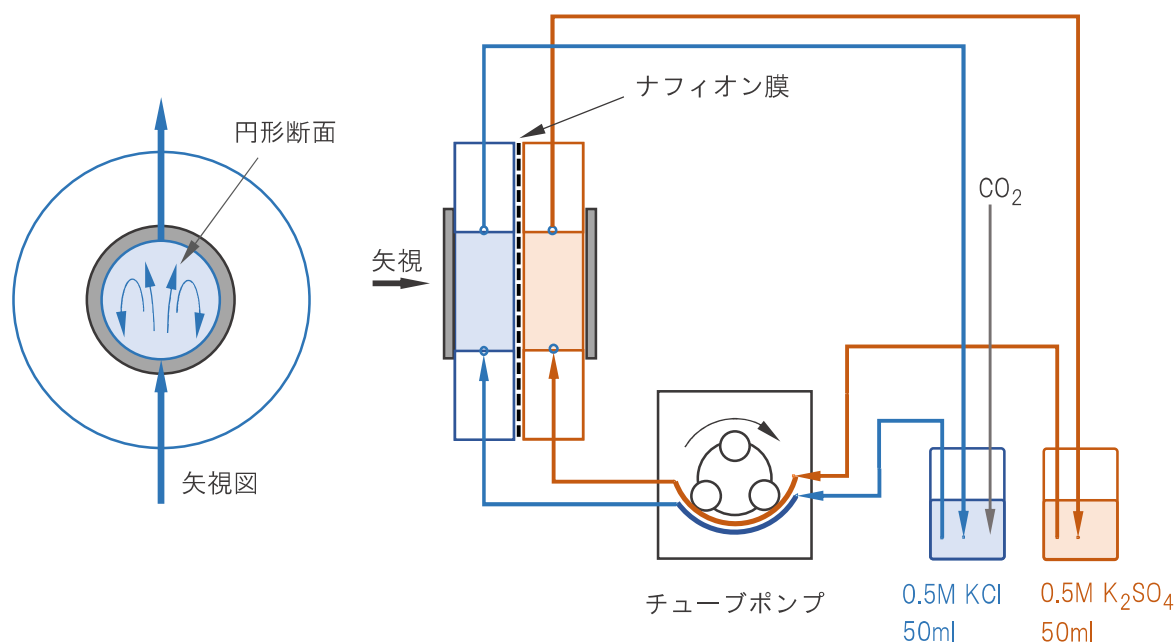


図3 従来実験に用いられていた装置構成

電解効率 94.7%

溶液体積: 100 ml  
流量 : ~500ml/min

*Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2639 (2018).

# 大型化にすると . . .

## 連続流動 遠心ポンプ (連続)

溶液体積: 1000 ml

流量 : ~2000 ml/min

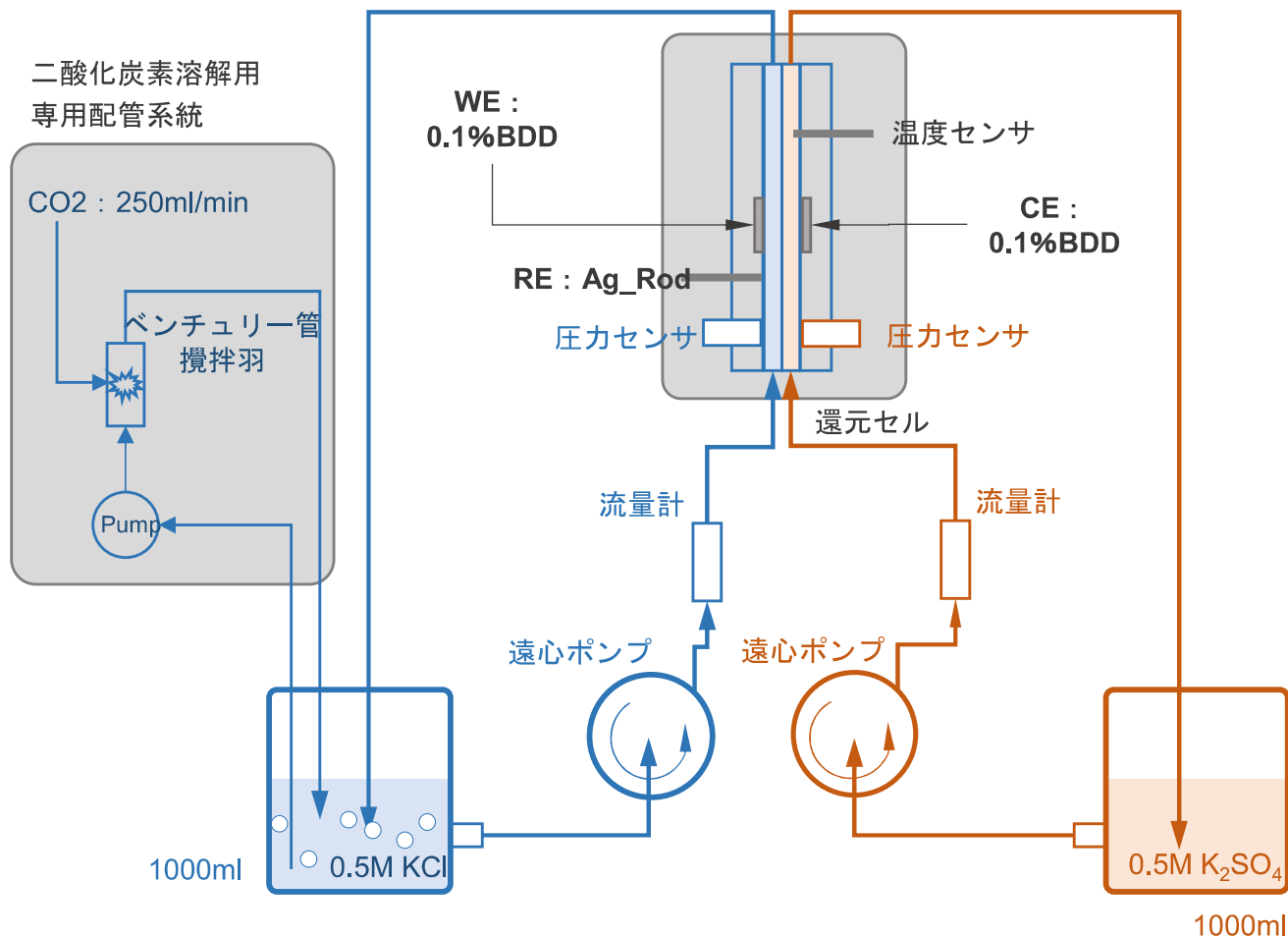


図4 大型化セルと遠心ポンプを組み合わせた装置構成

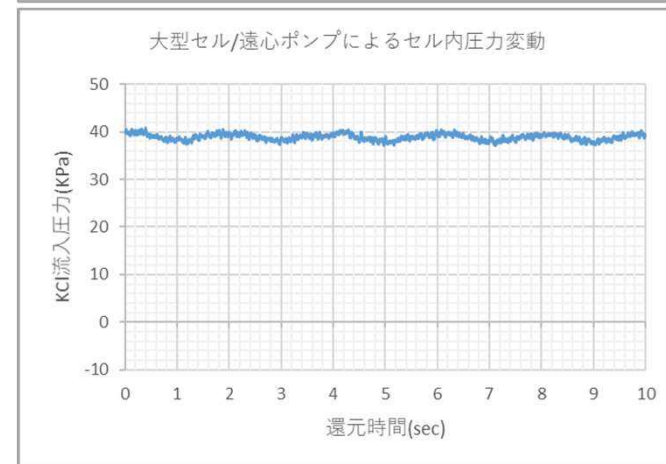
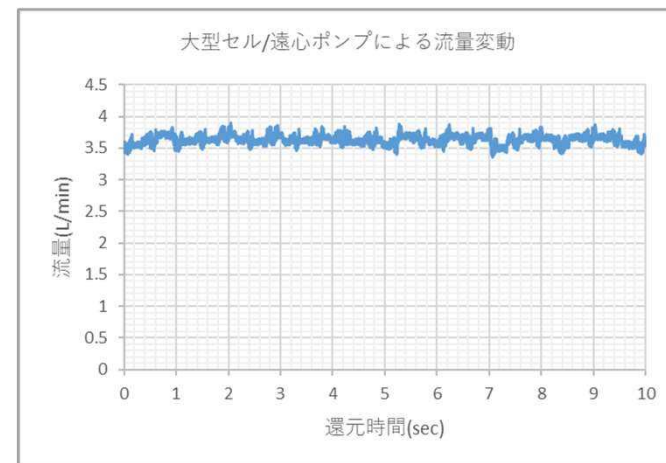


図6 大型セル/遠心ポンプを用いた際の  
上段 : 流量、下段 : 溶液圧力

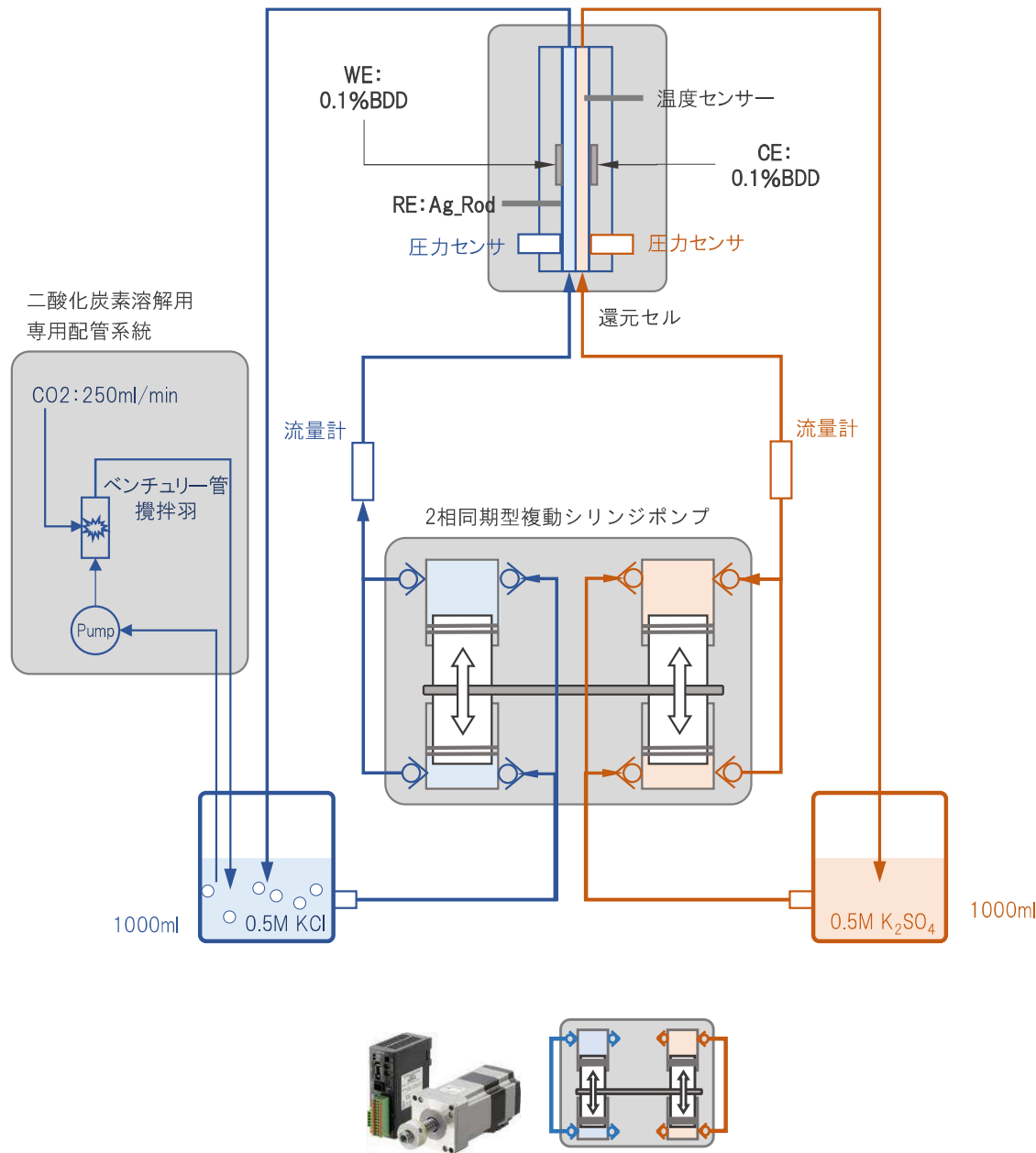


インペラ式遠心ポンプ

### 電解効率 は10%以下

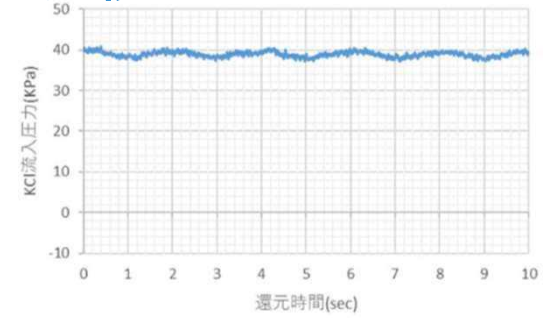
# 間欠流動用大型セル

# 間欠流動

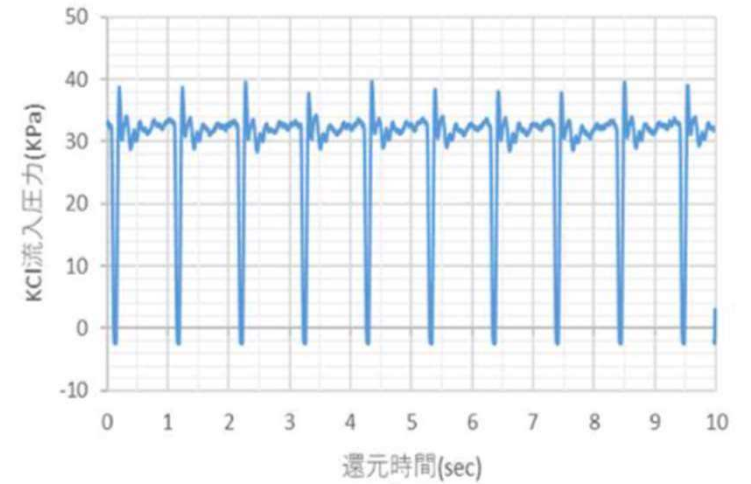


送液圧力

連続



間欠



ステッピングモーター+シリンジ

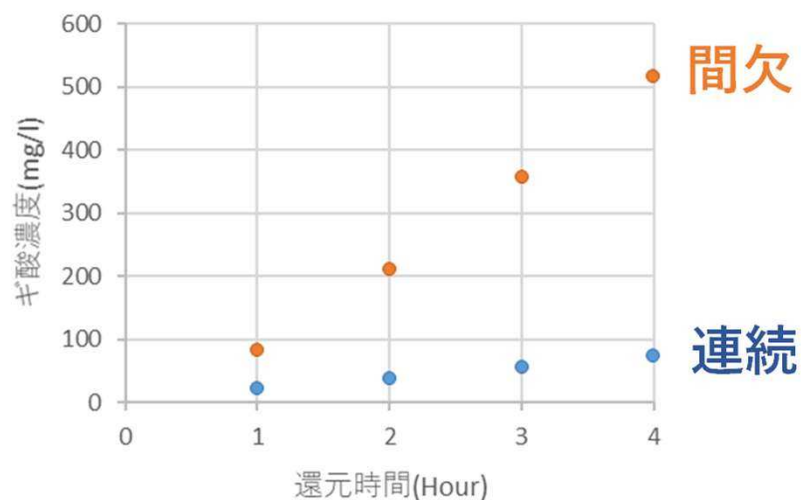


# 連続 vs 間欠

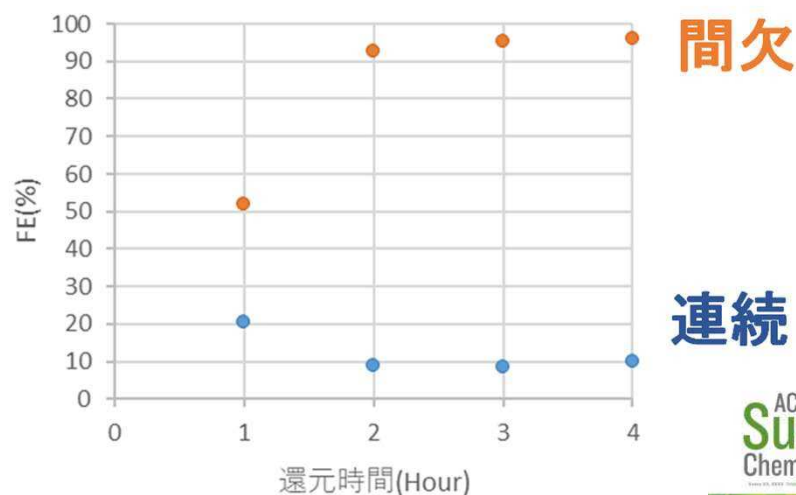
遠心ポンプ、間欠ポンプを用いた還元結果

		1時間	2時間	3時間	4時間	合計
遠心ポンプ使用時	ギ酸生成量(mg)	23.13	15.55	16.08	18.60	73.36
	ファラデー効率(%)	20.4	8.9	8.5	10.0	
間欠ポンプ使用時	ギ酸生成量(mg)	81.66	129.69	145.86	158.87	516.08
	ファラデー効率(%)	52.0	92.9	95.2	96.1	

### ギ酸濃度



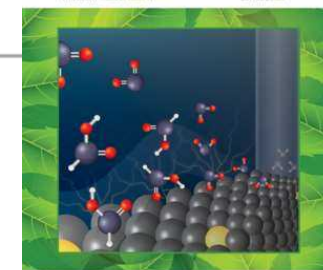
### 電解効率



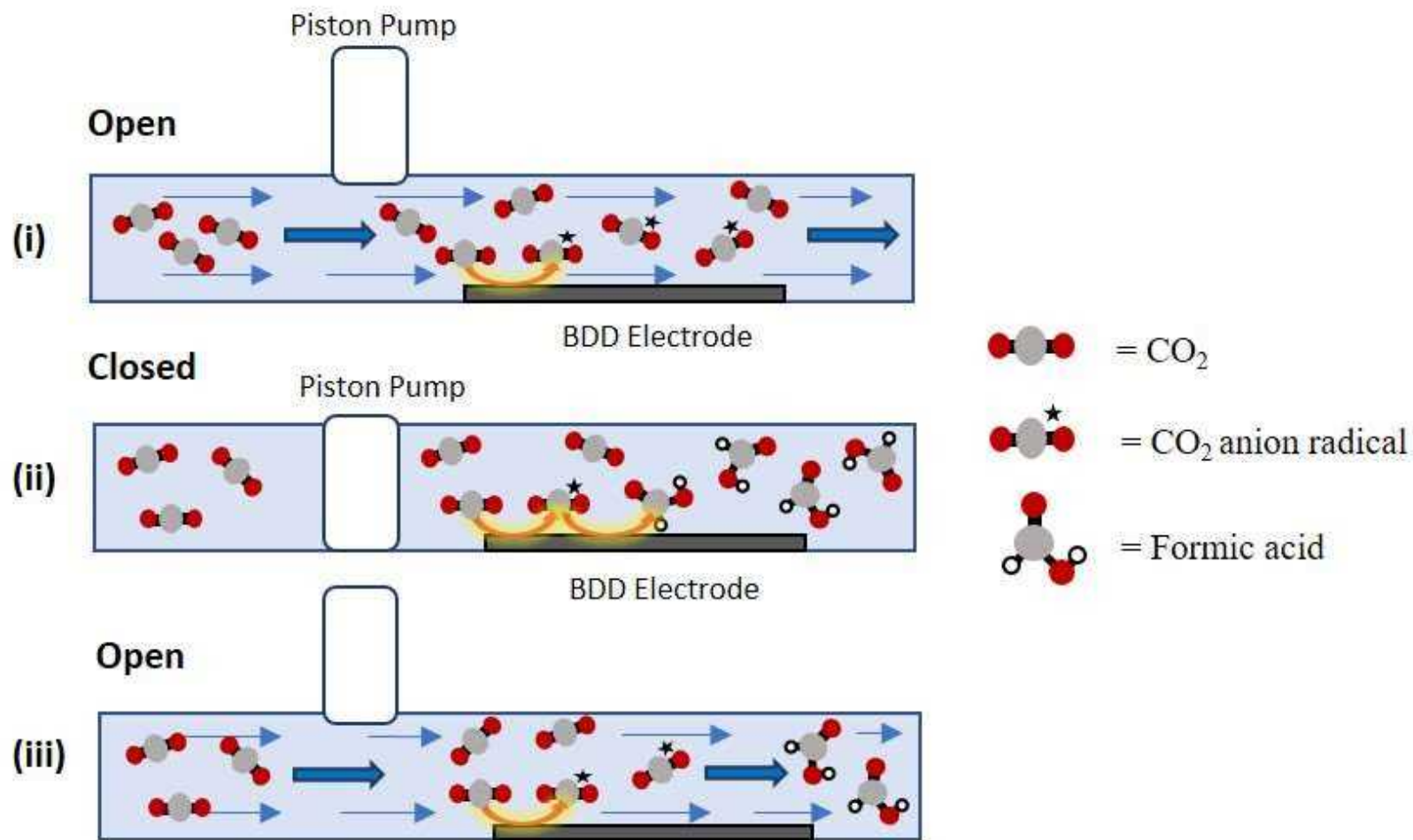
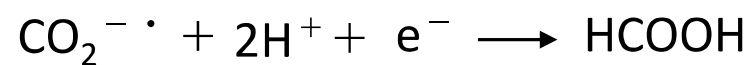
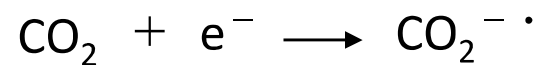
特願2020-115713

**ACS Sustainable Chem. Eng. 9, 5298 (2021).**

ACS  
Sustainable  
Chemistry & Engineering



# 間欠還元法でのメカニズム



# CO<sub>2</sub>還元電解槽設計

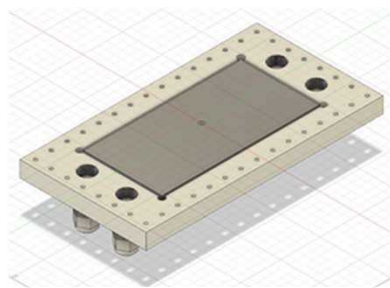
## 電極面積 200cm<sup>2</sup> 電解槽の開発

### 【電極ユニット】

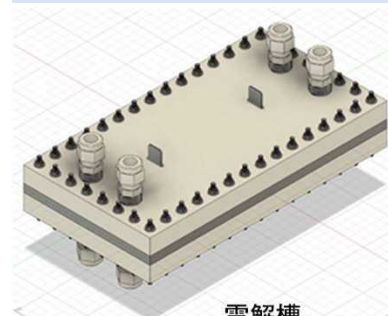
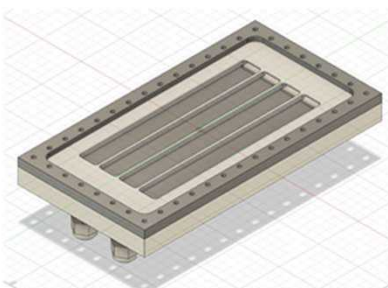
- ・電極形状 : 100mm x 200mm
- ・電極面積 : 200cm<sup>2</sup>
- ・ユニット寸法 : W160mm、D300mm、H20mm

### 【電解槽／隔膜付き】

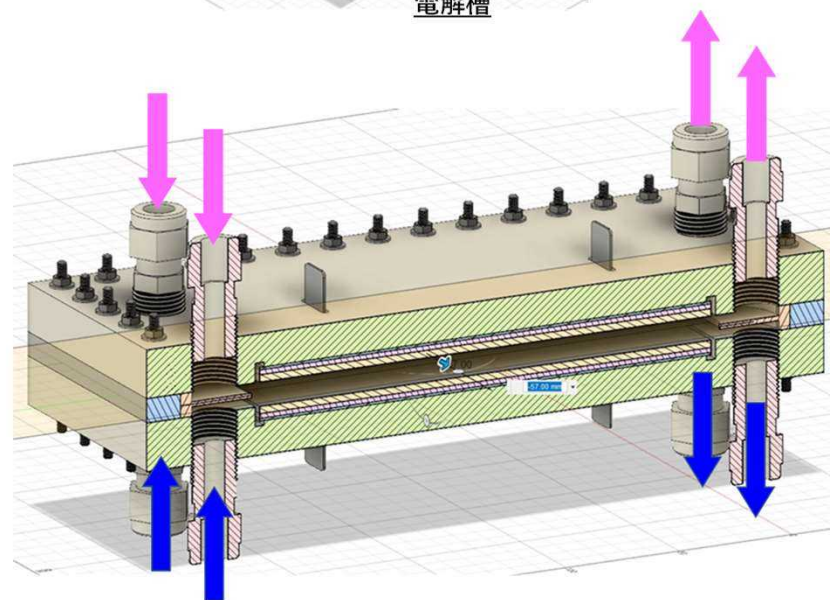
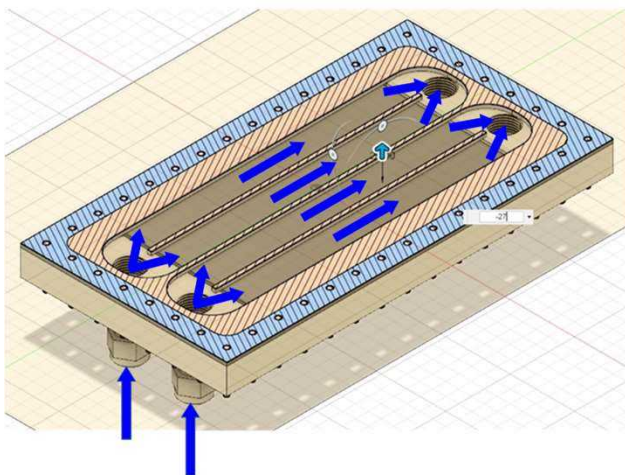
- ・電極ユニットを2台使用
- ・電極面積 : 200cm<sup>2</sup> (正極)、200cm<sup>2</sup> (負極)
- ・電解槽寸法 : W160mm、D300mm、H50mm (1組)



電極ユニット

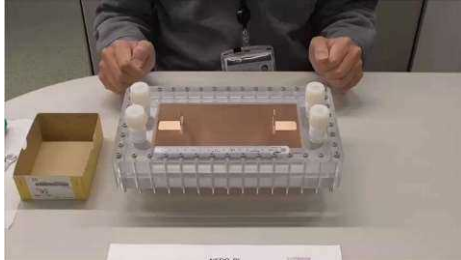


電解槽



# 電解装置大型化

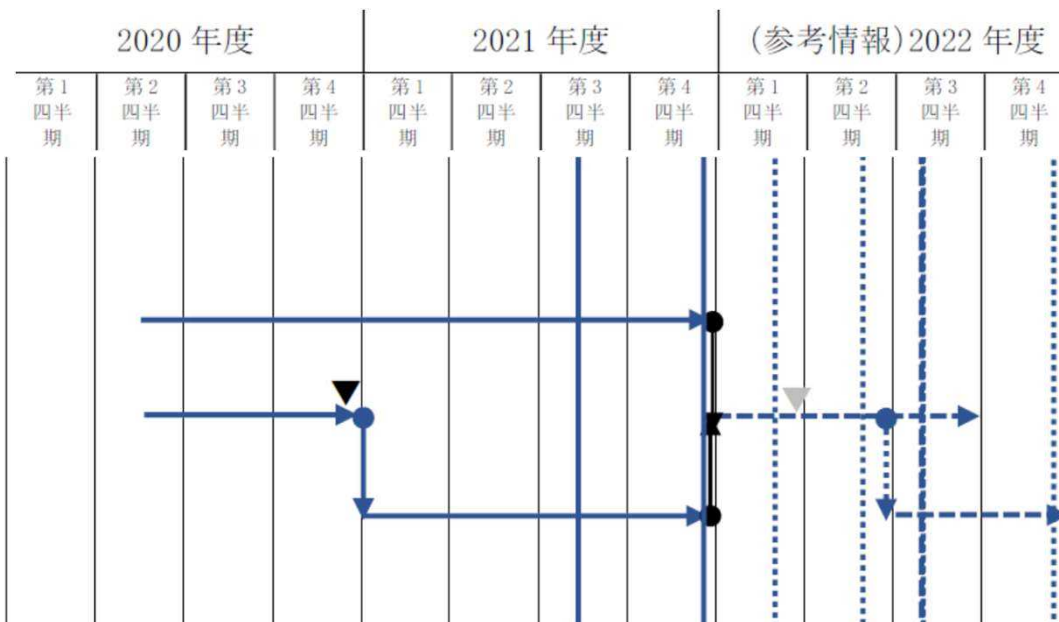
200cm<sup>2</sup> の  
ダイヤモンド電極





**②東京理科大**  
**大面積・高品質ダイヤモンド電極**  
**の製造技術開発**

- ② 大面積・高品質なダイヤモンド電極の製造技術開発(理科大)
- ②(1) 液中プラズマ法製造技術の基盤技術構築
- ②(2) 液中プラズマ法製造技術における反応容器の大型化
- ②(3) 液中プラズマ法で製造したダイヤモンド電極による CO<sub>2</sub>還元性能の検証



**目標**

**(1) 液中プラズマ法製造技術の基盤技術構築**

sp<sup>3</sup>/(sp<sup>3</sup>+sp<sup>2</sup>) が90/100以上  
 ピークが1,330cm<sup>-1</sup>~1,334cm<sup>-1</sup>  
 ピーク半値幅が5cm<sup>-1</sup>~20cm<sup>-1</sup>  
 プラズマ発生領域を2倍

**(2) 液中プラズマ法製造技術における反応容器の大型化**

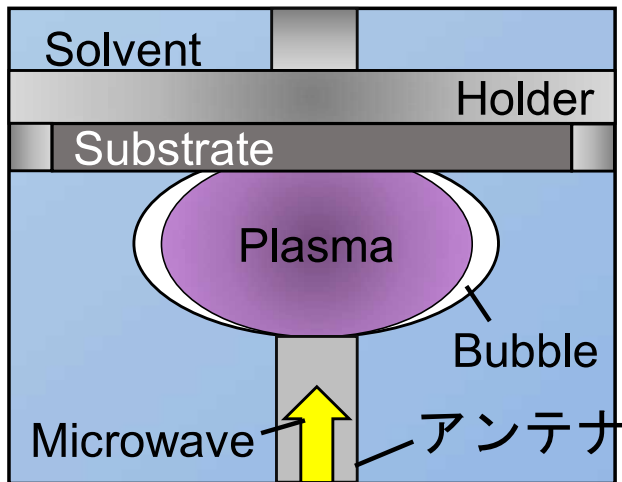
962mm<sup>2</sup>のダイヤモンド電極を製造

**(3) 液中プラズマ法で製造したダイヤモンド電極によるCO<sub>2</sub>還元性能の検証**

962mm<sup>2</sup>のダイヤモンド電極による検証

# 高品質な大面積ダイヤモンド電極を安価に製造する手法の確立

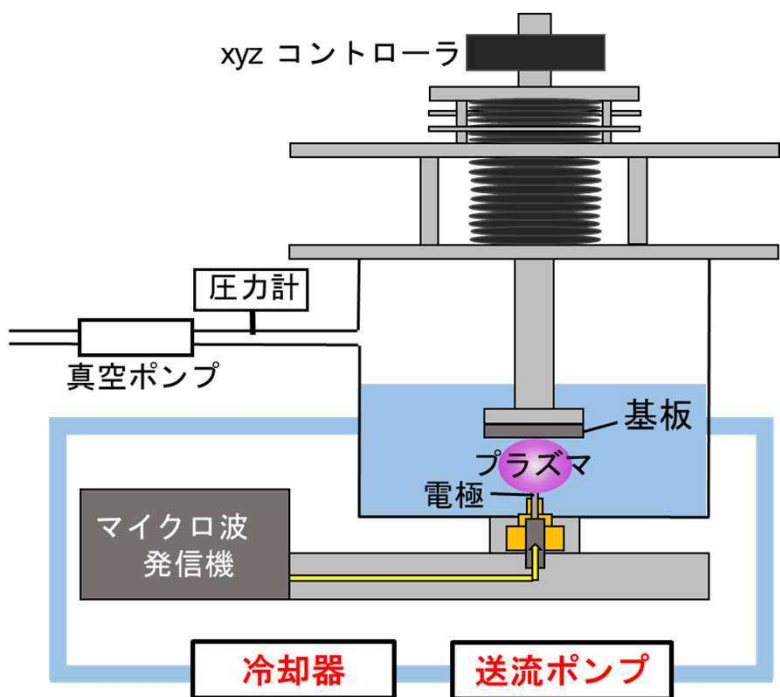
## 液中マイクロ波プラズマCVD法



溶媒中の気泡内にプラズマを発生させ、  
基板上にダイヤモンドを堆積させる



基板を掃引することで、大面積化が可能



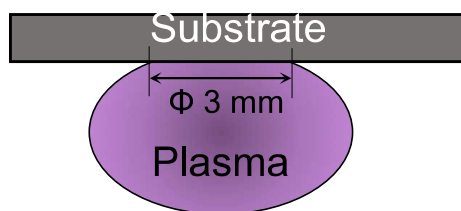
冷却機構を導入し、溶媒の温度変化を抑える  
ことでプラズマの長期安定性を確保

厚膜Si基板でのダイヤモンド電極成膜条件を見  
いだし、歩留まりを下げる基板破損を回避

# 基板走査によるダイヤモンド電極の大面積化

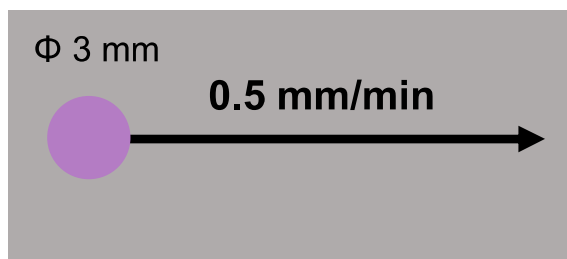
合成条件 圧力：60 kPa, マイクロ波出力：500 W, 基板:2 mm厚Si

走査なし



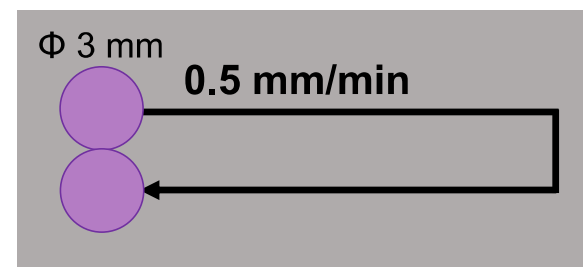
約7mm<sup>2</sup>

直線的な走査



約23 mm<sup>2</sup>

コの字型に走査

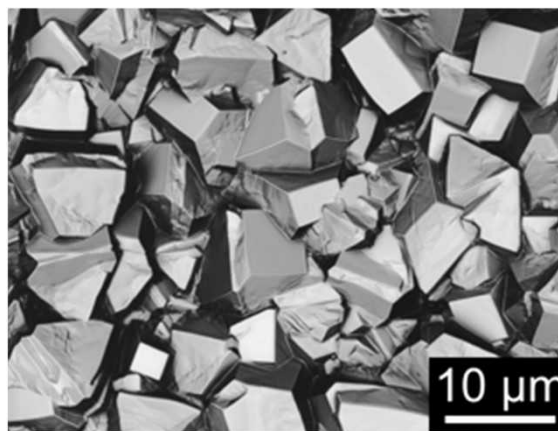


約50 mm<sup>2</sup>

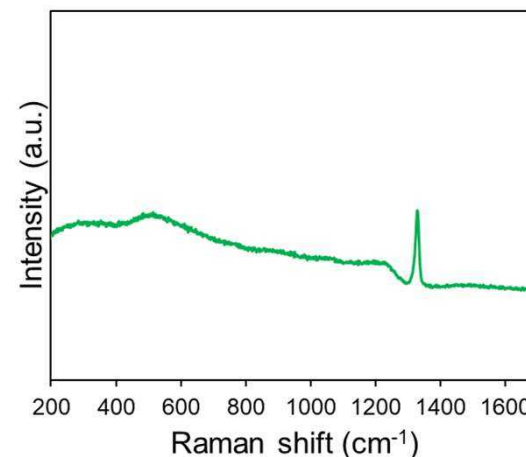
装置外観写真



ダイヤモンド表面写真



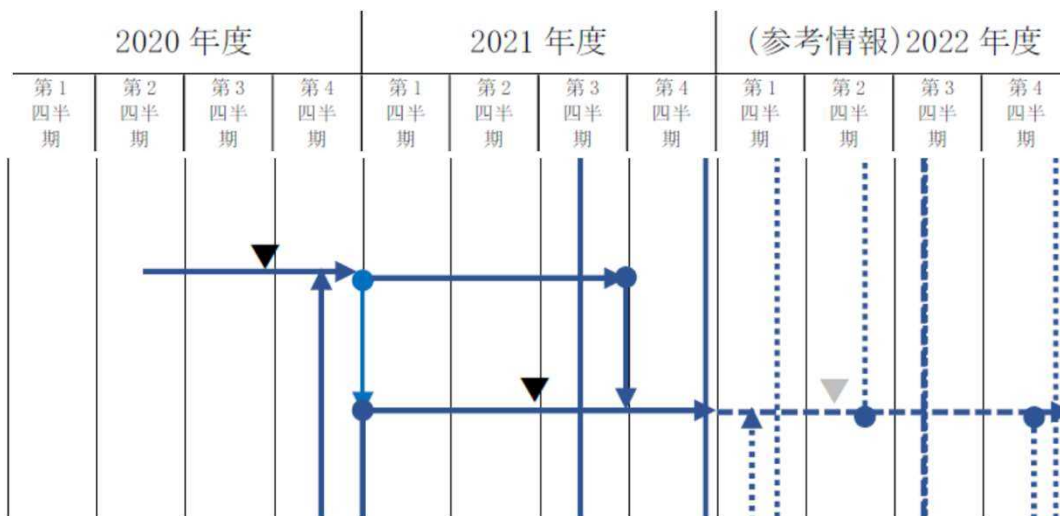
ラマンスペクトル



更なる大面積化に向けた足がかりを築くことに成功

# ③東京理科大 ギ酸の分離精製技術の最適化

- ③ ギ酸の分離精製技術の最適化(理科大)
- ③(1) 耐酸性ゼオライト分離膜を組み合わせた分離膜システムによる基礎検討
- ③(2) 分離膜システムの最適化設計



## 目標

(1) 耐酸性ゼオライト分離膜を組み合わせた  
分離膜システムによる基礎検討

10 Lの原液処理が可能なシステム

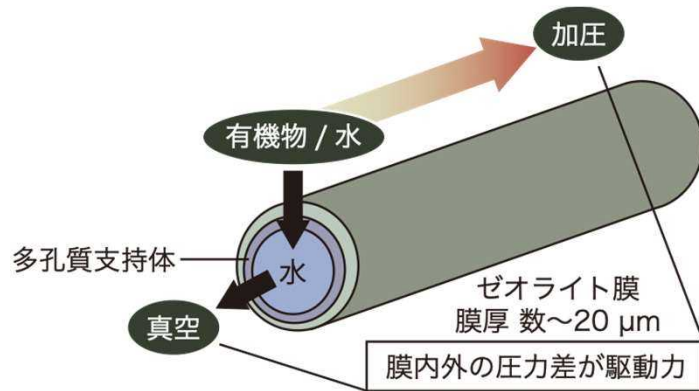
(2) 分離膜システムの最適化設計

連続膜分離を可能にする設備改良

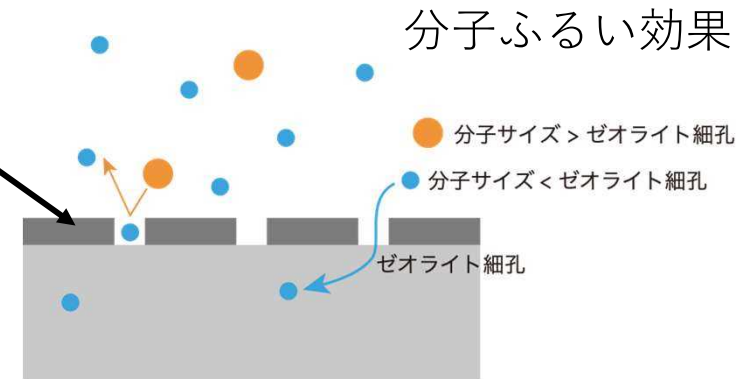


# ギ酸分離・回収システムの開発

## ゼオライト分離膜の利用



0.38 nm



水分子  
(0.27 nm)

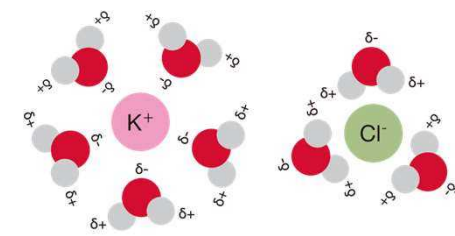


脱水・ギ酸濃縮

ギ酸分子  
(0.40 nm)

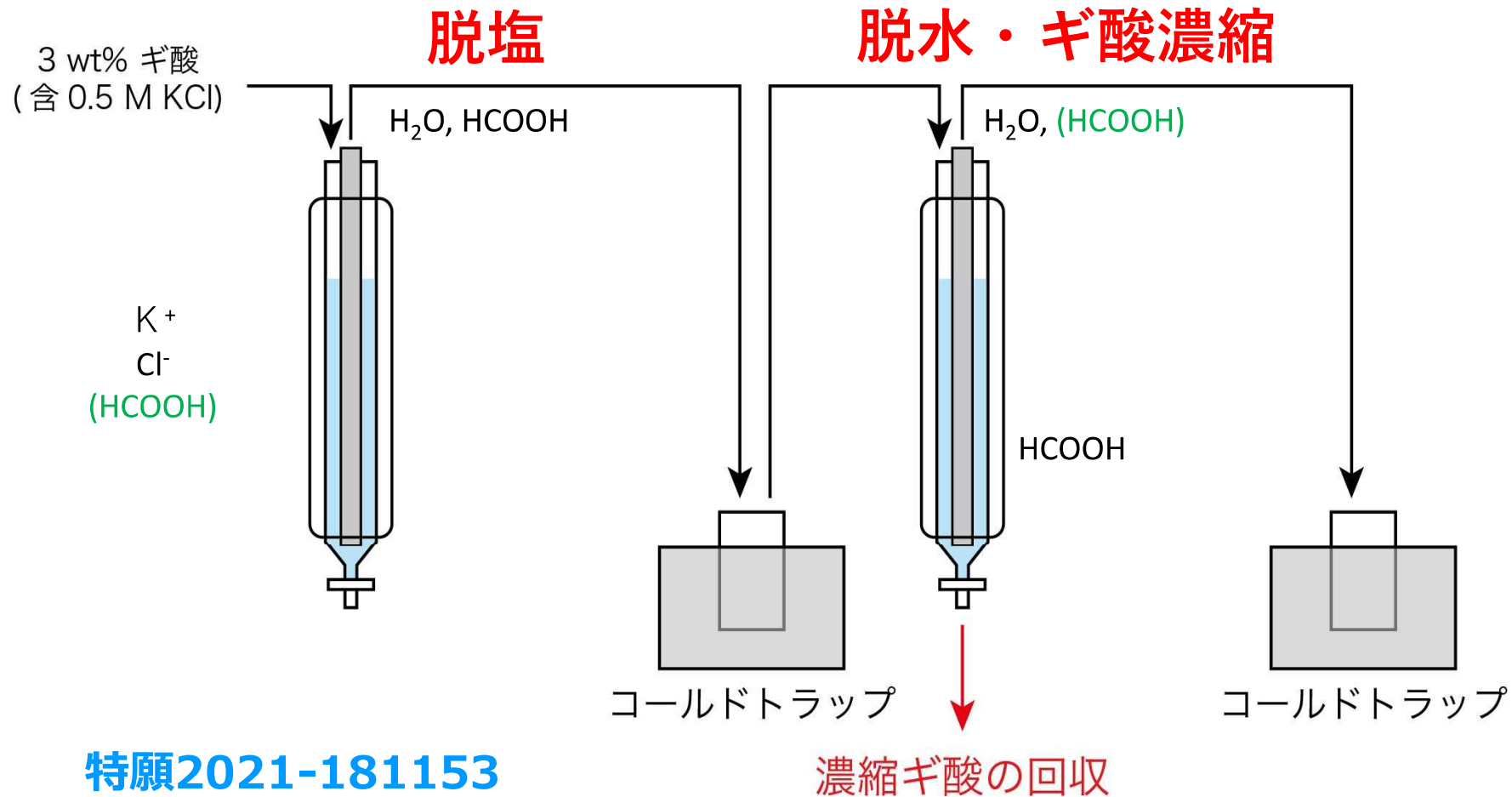


水和イオン  
(0.66 nm)



脱塩

耐酸性高シリカCHA型ゼオライト膜(ZEBREX ZX-1™: 三菱ケミカル) を利用

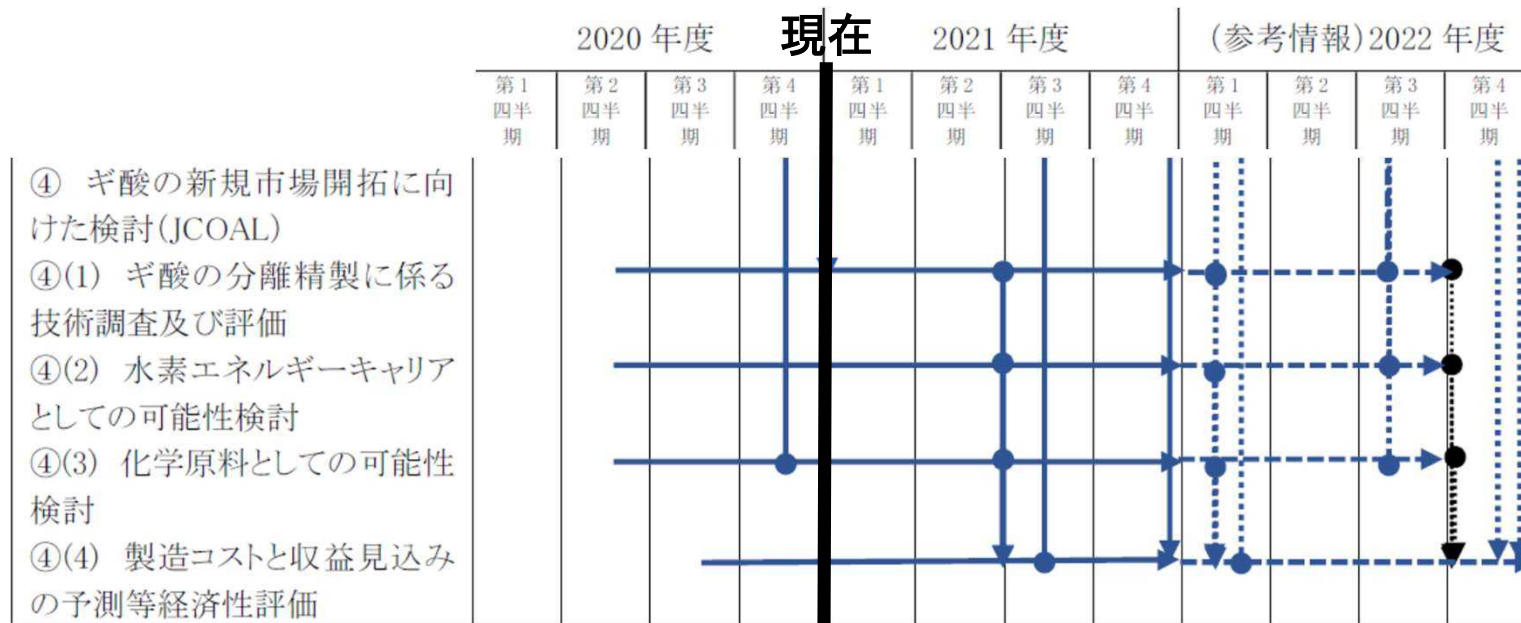


3種類の試料調製にあたり、脱塩、脱水・濃縮双方の工程で延べ**318時間運転**させたが、**ゼオライト膜の劣化は見られず**

*Heliyon* 9, e20259 (2023).

## ④JCOAL

### ギ酸の新規市場開拓に向けた検討



## 目標

### (1) ギ酸の分離精製に係る技術調査及び評価

エネルギーと環境の観点からギ酸の分離精製技術を実用化する上での課題と対策を整理

### (2) 水素エネルギーキャリアとしての可能性検討

将来の市場規模と価格や性状等の要件を明確化する

### (3) 化学原料としての可能性検討

品質仕様の調査・検討

### (4) 製造コストと収益見込みの予測等経済性評価

コスト計算・CO<sub>2</sub>削減効果の試算

# 化学原料として

## 用途

- 皮なめし業
- サイレージ業
- 繊維業
- 電子業
- 医薬品業
- 養蜂業
- 養鶏業

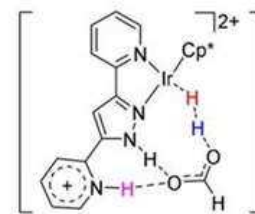
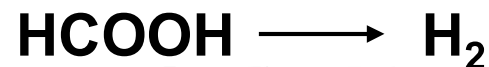
### (例) ●皮なめし業

2~7%程度の濃度で利用  
不純物の影響は少ない

### ●サイレージ(飼料防腐剤)業

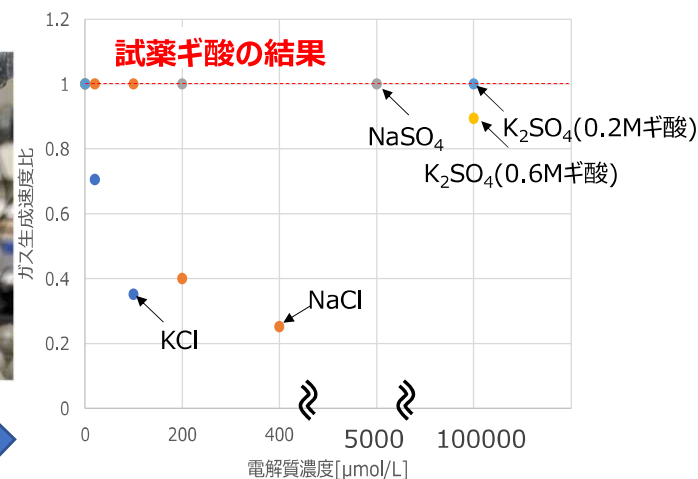
高濃度で納品  
含有成分に制限あり

# 水素エネルギーキャリアとして



## 溶液電解質の影響調査

## 溶液pHの影響調査



●用途に適する溶液組成が明らかに (pH・電解質有無・ギ酸濃度)

●利用可能性を確認 (例) 革の染色加脂とその堅牢度の確認  
触媒利用による水素発生の確認

## 5. まとめ

- 「熱フィラメントCVD法」によるダイヤモンド電極の大面積化、およびCO<sub>2</sub>還元・ギ酸生成に従来の「プラズマCVD法」によるダイヤモンド電極と同等の性能をを引き出すことに成功した。
- 時間あたり 367g/(m<sup>2</sup>・h) のギ酸生成を達成し、目標値 200g/(m<sup>2</sup>・h) を超える生成量を得ることができた。
- ダイヤモンド電極を用いた大型電解槽の製作を行い、CO<sub>2</sub>還元によるギ酸生成を確認した。
- 「液中プラズマ法」によるダイヤモンド電極の大面積化の足掛かりを得ることができた。
- ダイヤモンド電極によるCO<sub>2</sub>還元で生成したギ酸を含む水溶液から、脱塩、脱水、ギ酸の濃縮を実現する分離精製技術を確立した。
- 生成されたギ酸の「水素エネルギーキャリアとして」、あるいは「化学原料として」の性能評価とともに、市場導入可能性が明らかとなった。



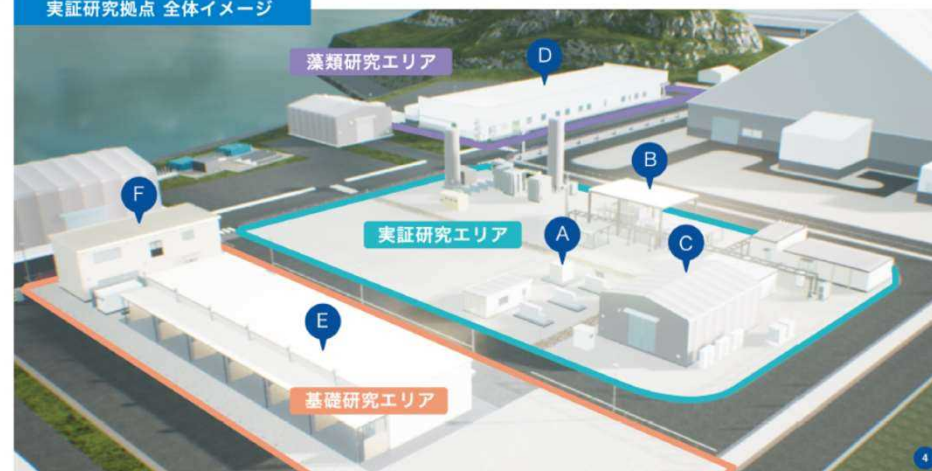
## 5. 現状と今後の展望

2022年～

カーボンリサイクル実証研究拠点  
(広島県・大崎上島)



実証研究拠点 全体イメージ

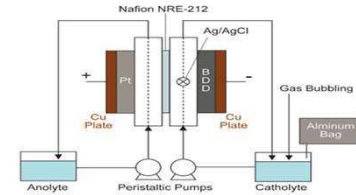




IGCC由来CO<sub>2</sub>

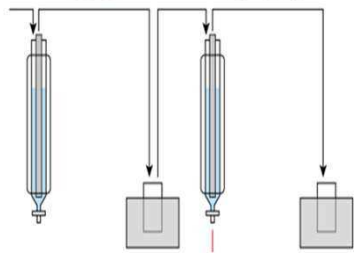
電力

### ベンチ試験



ダイヤモンド電極CO<sub>2</sub>電解  
(慶應義塾大)

含KCl  
希薄ギ酸



高純度・高濃度ギ酸

ギ酸分離回収システム  
(東京理科大)

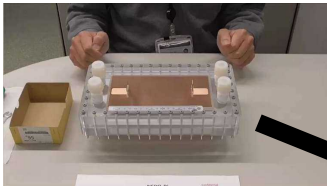


市場投入・評価  
コスト計算・市場性調査  
プラント化に目途

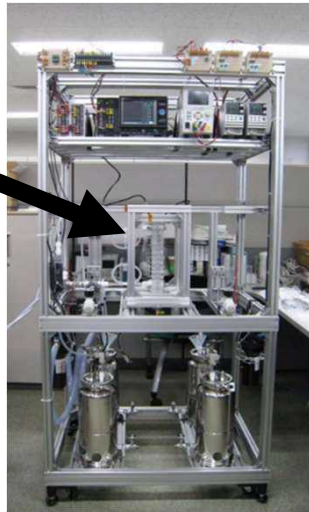
ギ酸の市場開拓  
(JCOAL)

カーボンリサイクル実証研究拠点 (大崎上島)

個々のラボでの検討



200cm<sup>2</sup>  
(1ユニット)



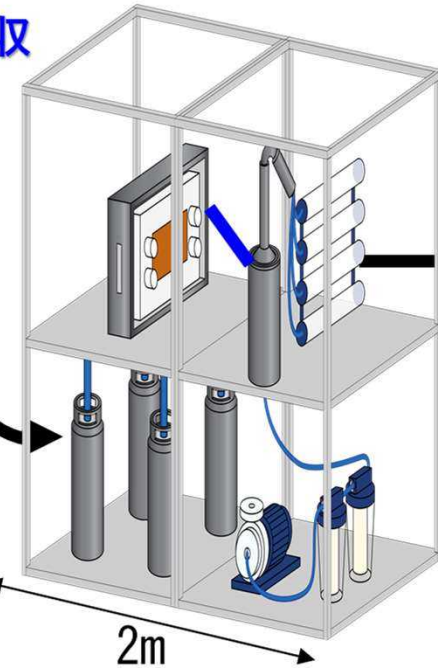
慶大



理科大

ラボスケール  
電解・分離回収  
連続運転システム

IGCC回収  
CO<sub>2</sub>



高濃度・  
高純度  
ギ酸

現在

2023年11月  
広島・大崎上島



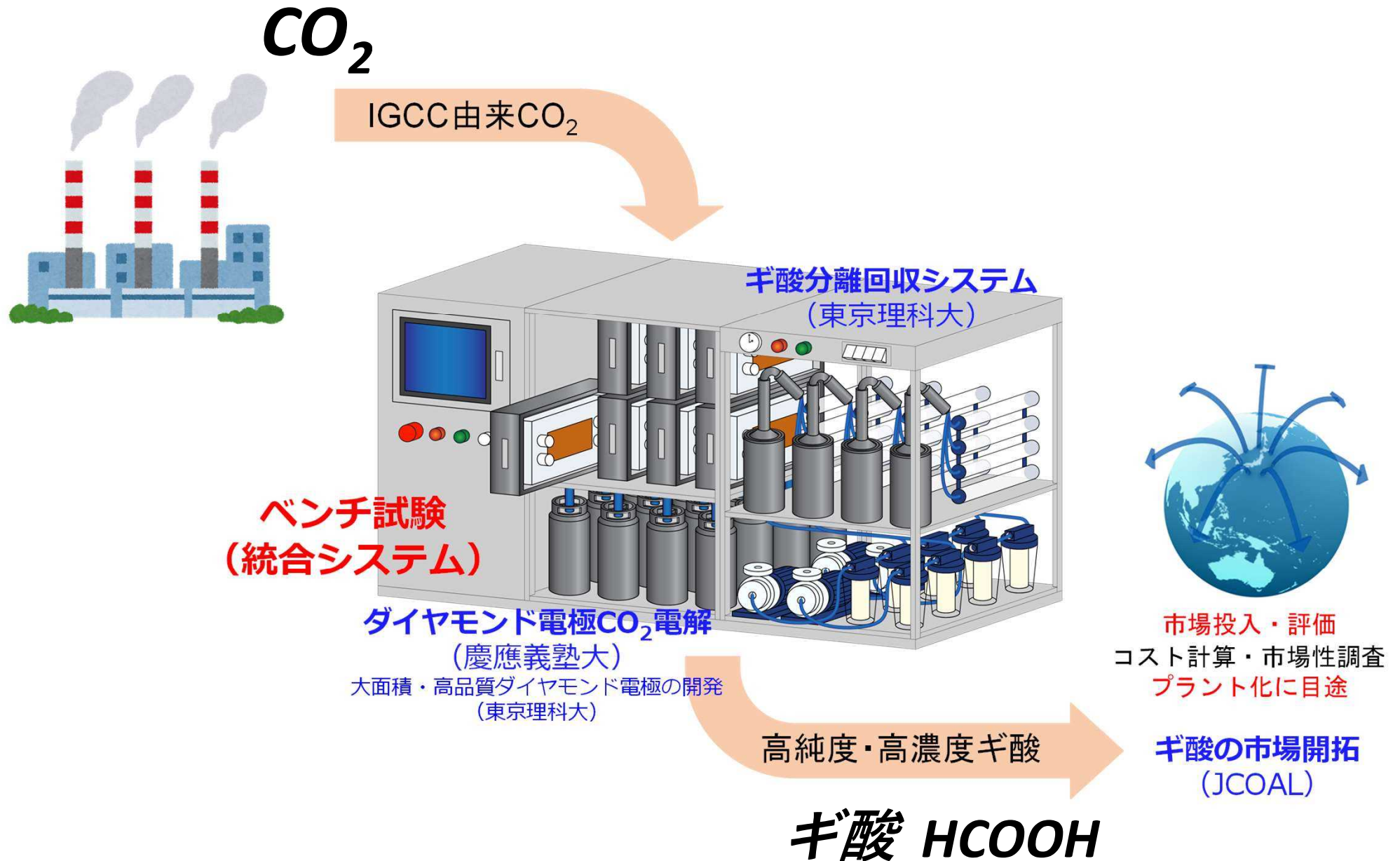
ダイヤモンド電極 CO<sub>2</sub>電解還元システム



ギ酸分離濃縮システム



# ベンチスケールシステムの創製



ありがとうございました