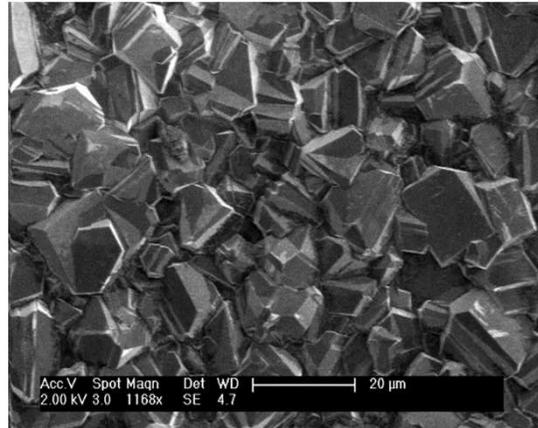


# ダイヤモンド電極を用いた 石炭火力排ガス中の CO<sub>2</sub>からの基幹物質製造

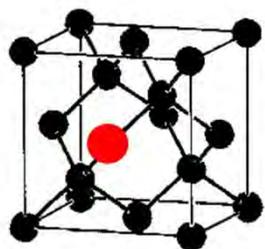


慶應義塾大学  
東京理科大学  
カーボンフロンティア機構

慶應義塾大学理工学部

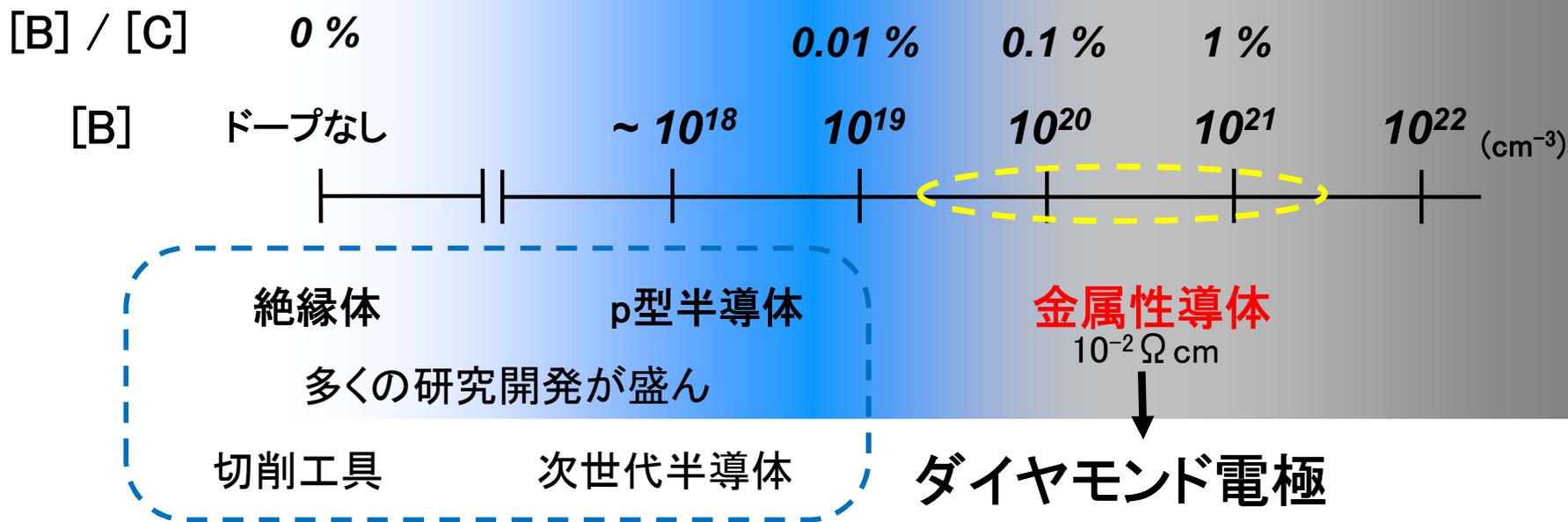
栄長 泰明

# ホウ素をドーピングした「導電性ダイヤモンド」



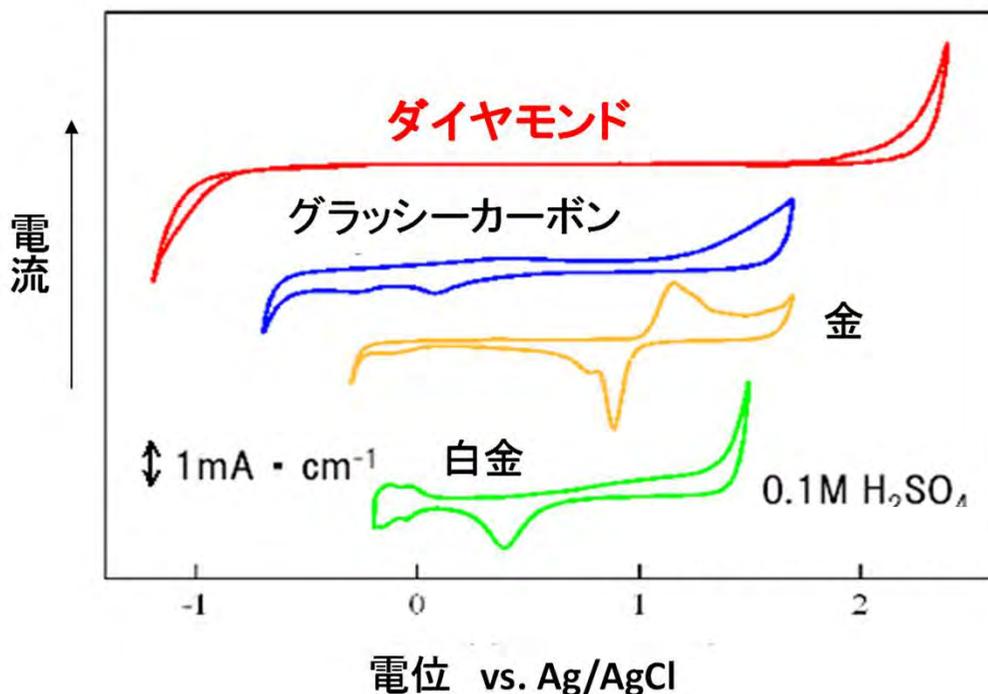
●炭素(C)  
●ホウ素(B)

**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！

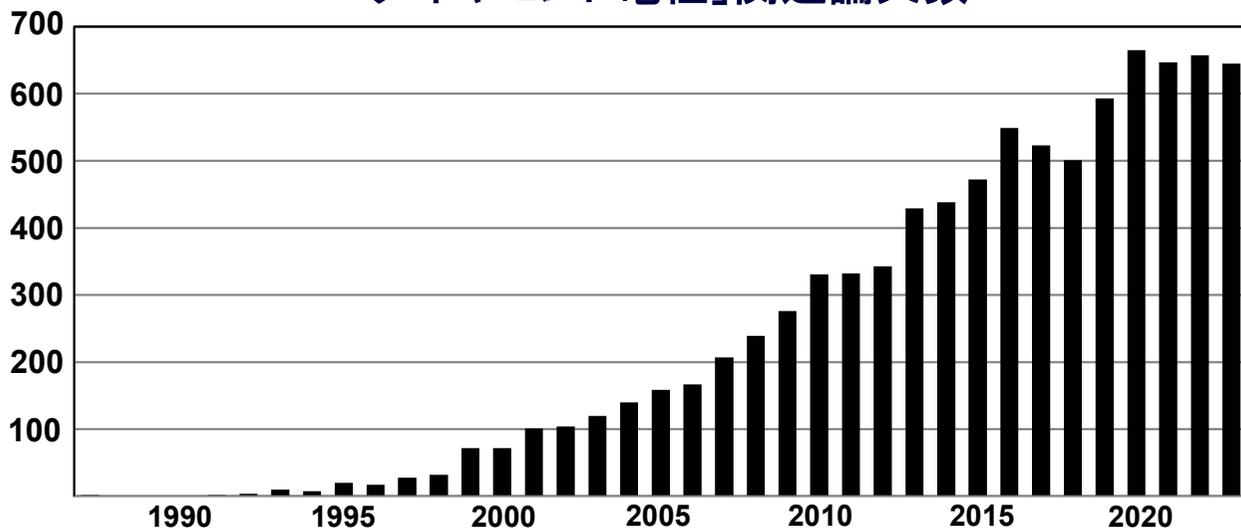


広い電位窓  
小さな充電電流  
活性種の効率的生成  
⇒優れた電極特性

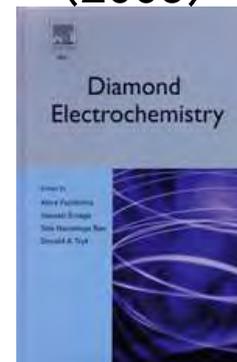
耐久性・安定性

栄長泰明「ダイヤモンド電極」共立出版 (2015).  
Y. Einaga, et al., *MRS Bull.* 39, 525 (2014).  
Y. Einaga, et al., *Chem. Soc. Rev.* 48, 157 (2018).  
Y. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91, 1752 (2018).

「ダイヤモンド電極」関連論文数



初の英語本  
(2005)



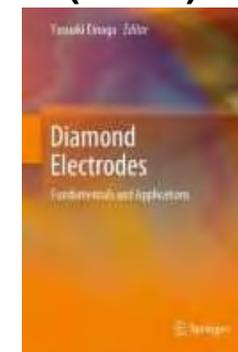
Akira Fujishima  
Yasuaki Einaga

初の日本語本  
(2015)



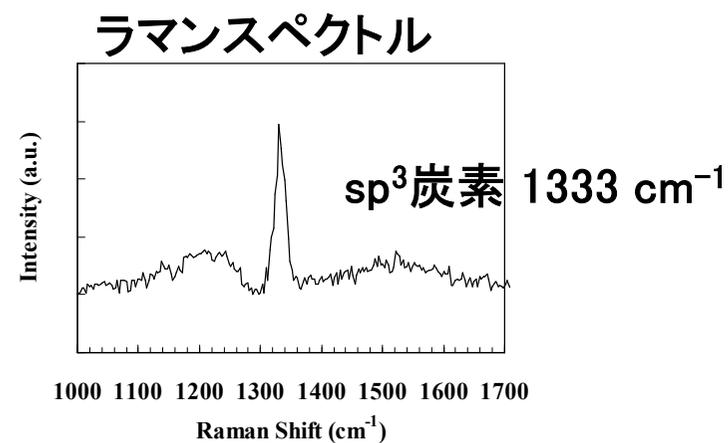
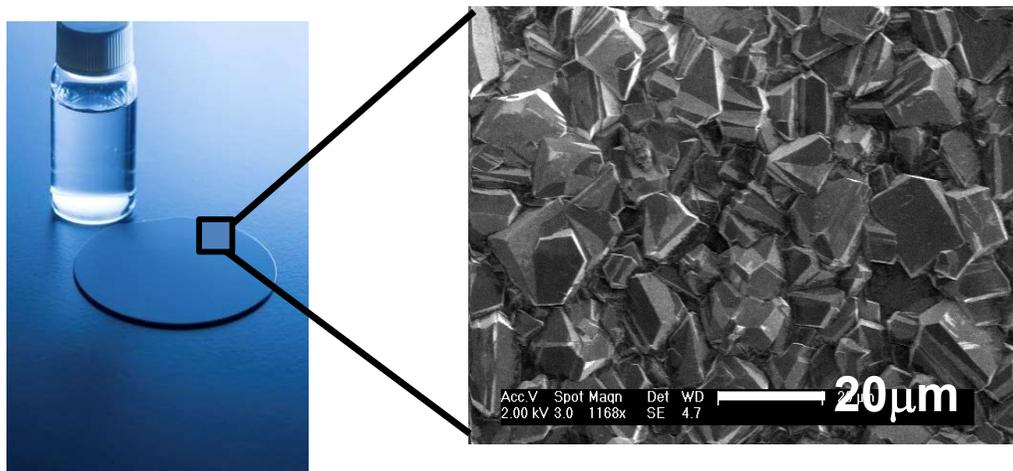
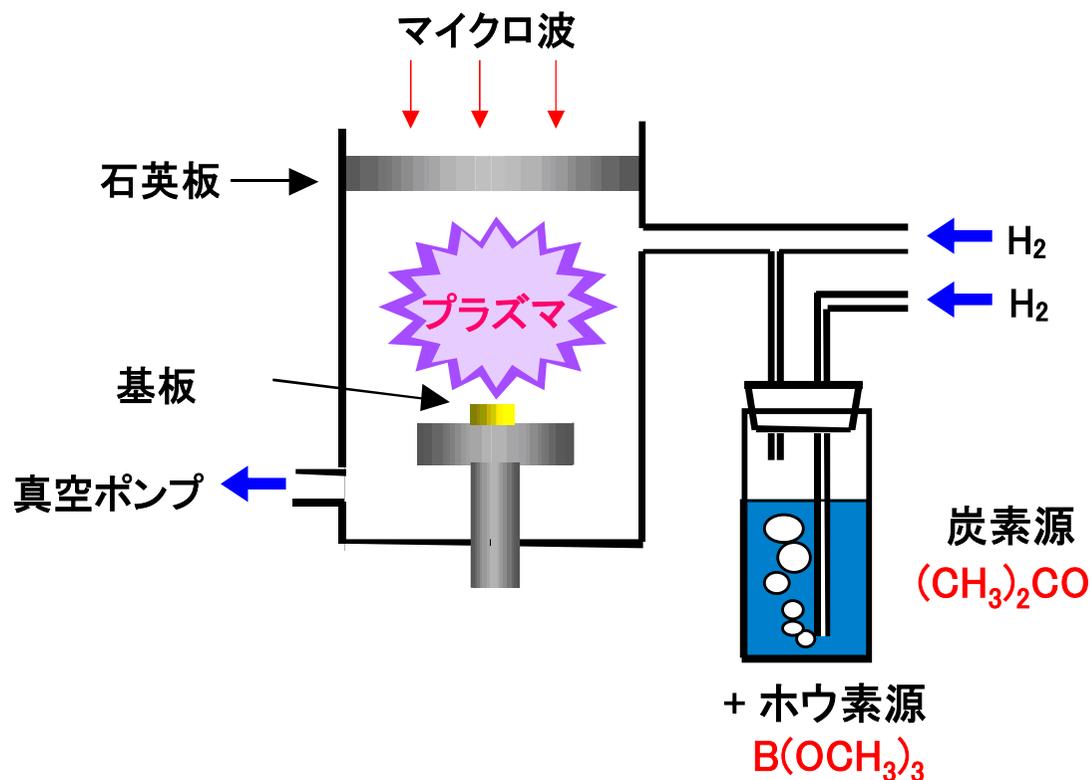
栄長泰明

新刊  
(2022)

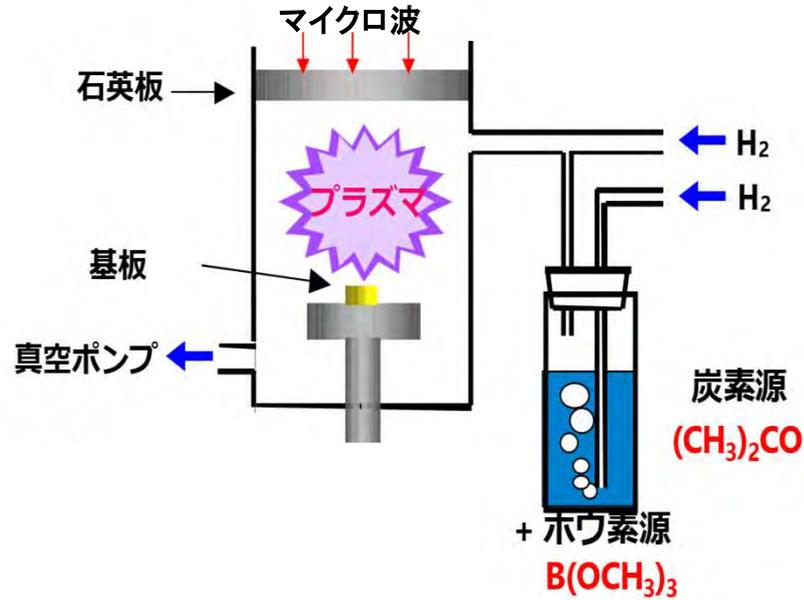


Yasuaki Einaga

# マイクロ波プラズマCVD装置によるダイヤモンド電極の作製

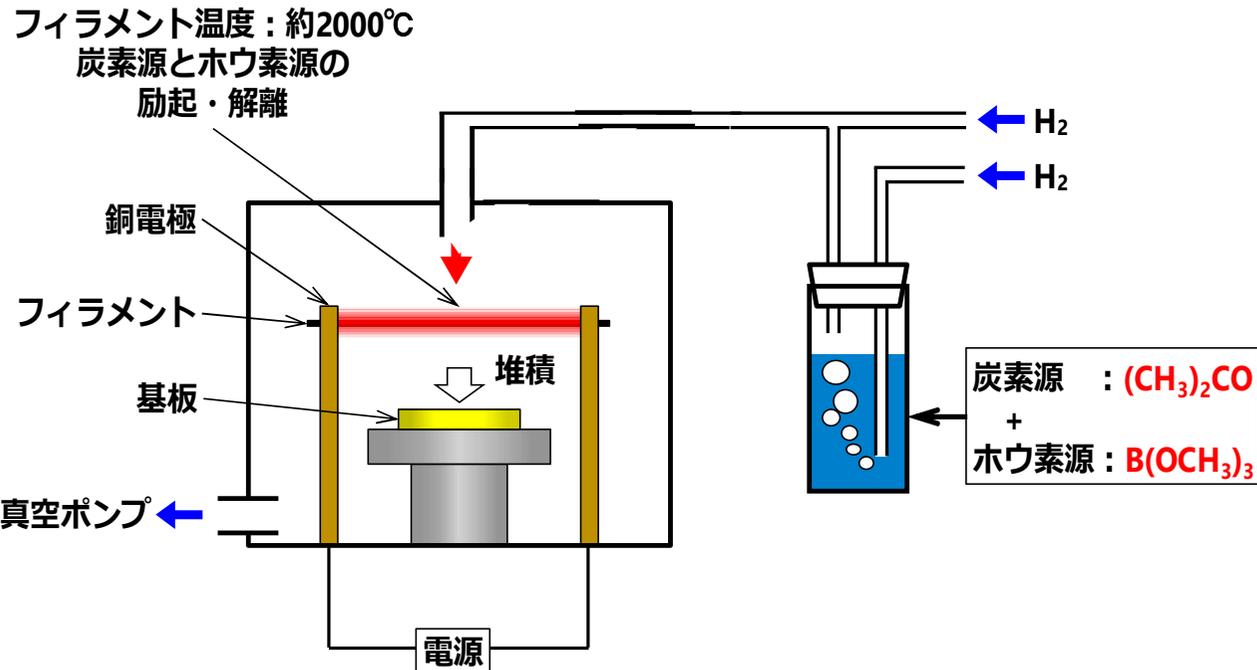


# マイクロ波プラズマCVD



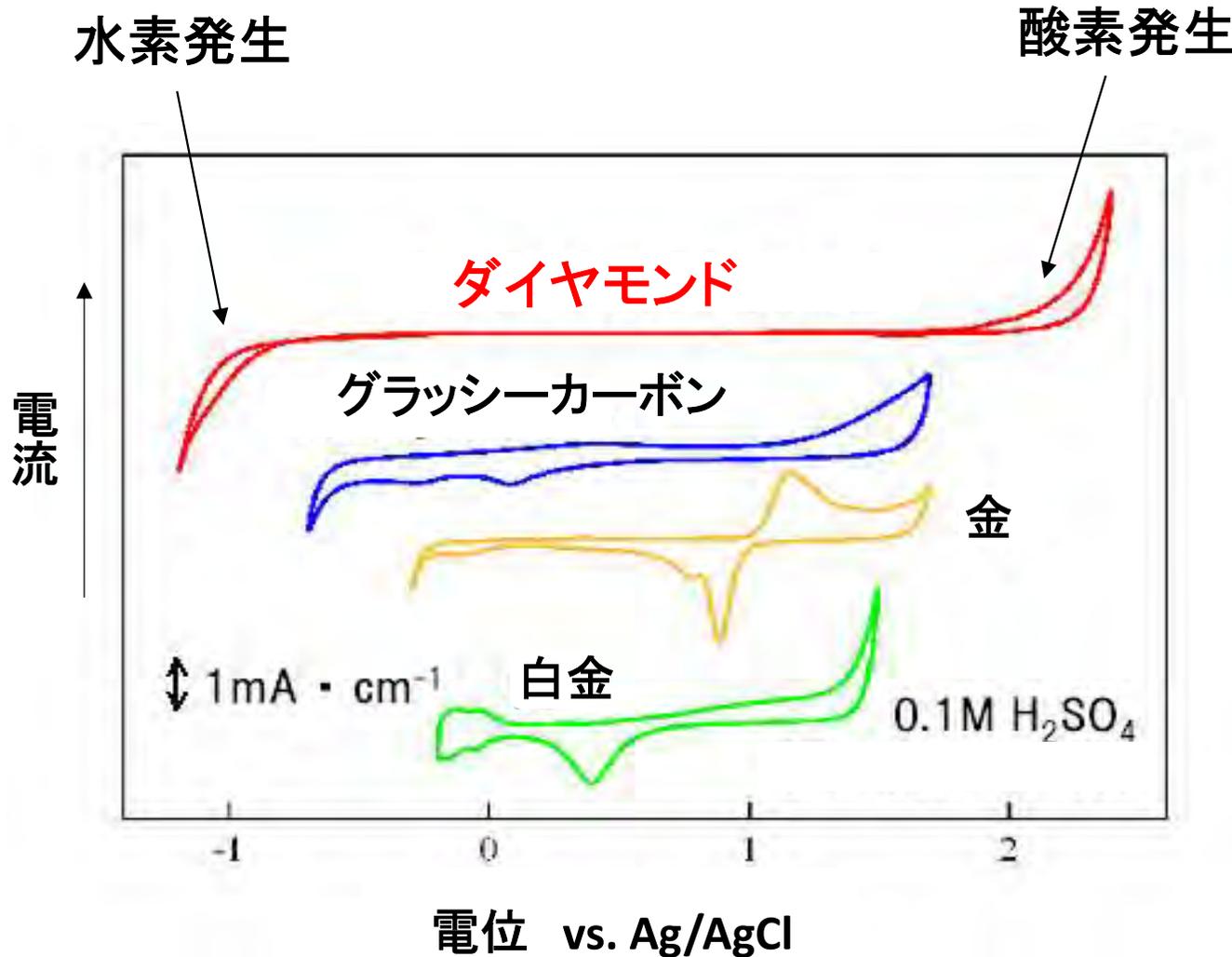
高品質  
大面積化が困難  
設備コストが高額

# 熱フィラメントCVD



大面積化可能  
比較的安価

# ダイヤモンド電極：特異な電気化学特性



広い電位窓

小さな充電電流

物理化学的安定性  
(高電位の印加が可能)

活性種(OH<sup>•</sup>など)の  
高効率生成

# ダイヤモンド電極の応用

2000年～現在

## 環境モニタリング

重金属・有効塩素(残留塩素)・他

環境センサー



## 医療応用

生体物質センサー・  
生体計測

グルコース・尿酸・シュウ酸・  
がん腫瘍マーカー・脳内物質



(2011～)

水処理・汚水浄化

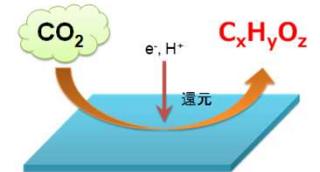
## 環境改善

オゾン生成

2014～

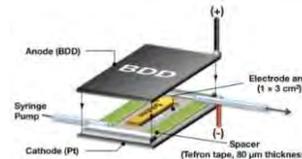
CO<sub>2</sub>還元による  
有用物質創製

創薬・化学品  
合成



2012～

有機電解合成



ダイヤモンド電極

## 基礎評価

2016～

電気化学発光

# 成果展開例

## ダイヤモンド電極の応用

2000年～現在

### 環境モニタリング

重金属・有効塩素(残留塩素)・他

環境センサー



(株)堀場  
アドバンステクノ

有効塩素濃度モニター  
(2022)

### 医療応用

生体物質センサー・  
生体計測

グルコース・尿酸・シュウ酸・  
がん腫瘍マーカー・脳内物質

(株)ファースト  
スクリーニング  
住友化学(株)

尿酸  
センサー  
(2019)



(2011～)

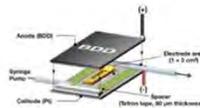
ダイヤモンド電極

### 基礎評価

2016～

電気化学発光

創薬・化学品  
合成

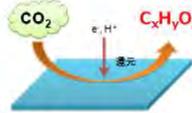


水処理・汚水浄化

### 環境改善

オゾン生成

2014～  
CO<sub>2</sub>還元による  
有用物質創製



2012～

有機電解合成

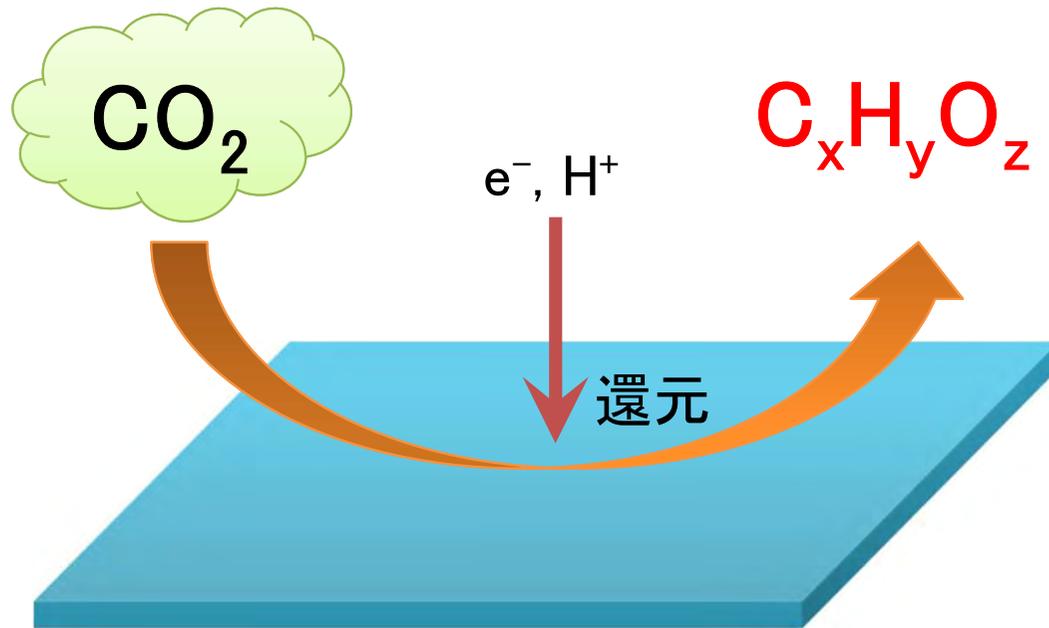
# 成果展開例

日科ミクロン(株)



オゾン水  
手洗い器  
(2017)

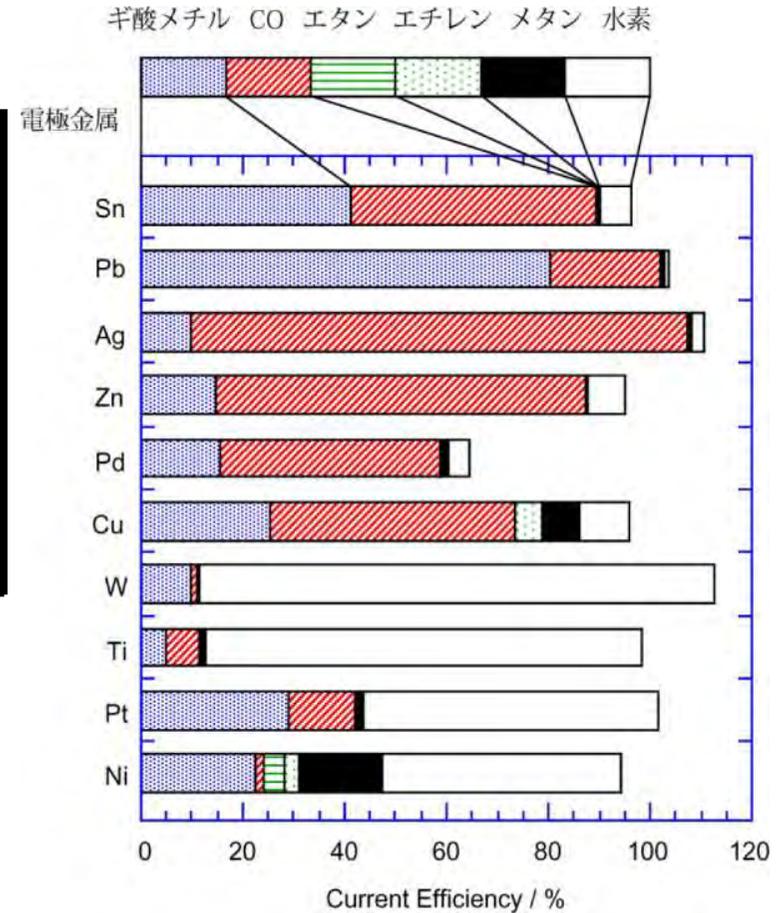
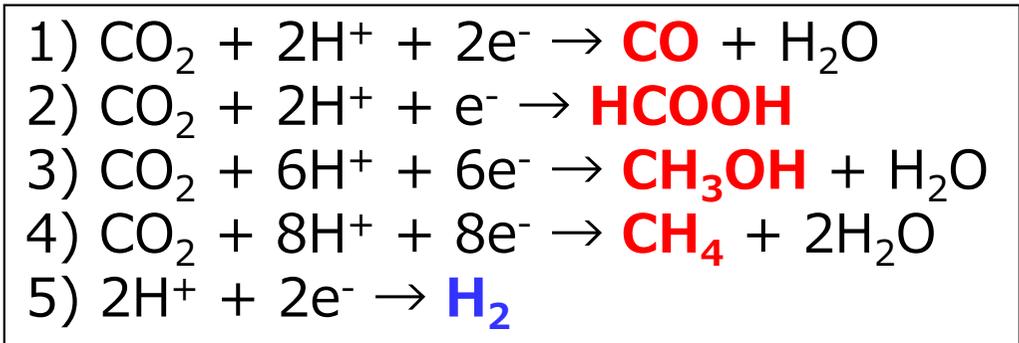
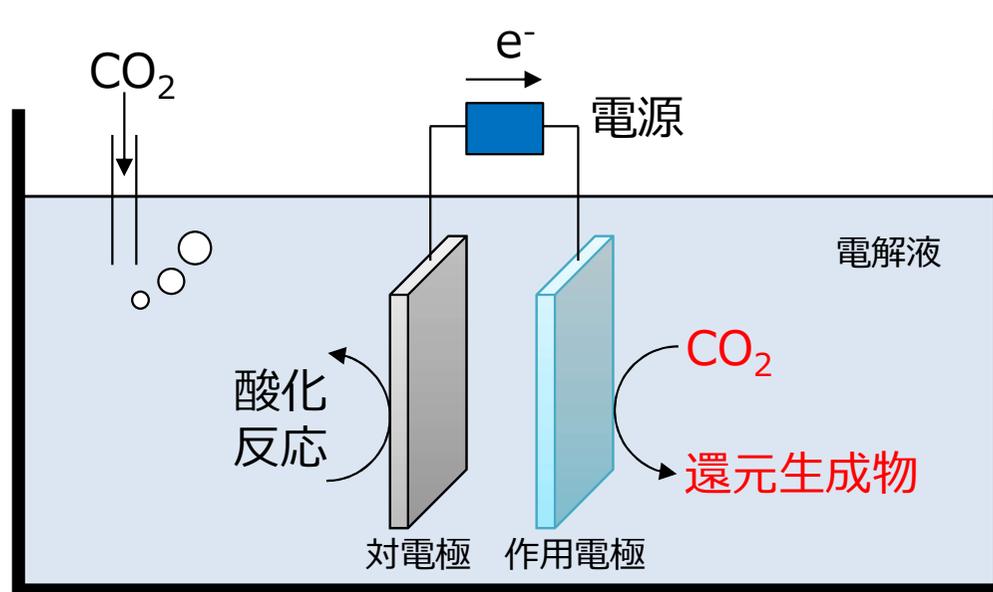
# CO<sub>2</sub>還元による有機物生成



- 燃料
- プラスチック



# 電解でCO<sub>2</sub>を還元する試みは 1980年代から盛んであった



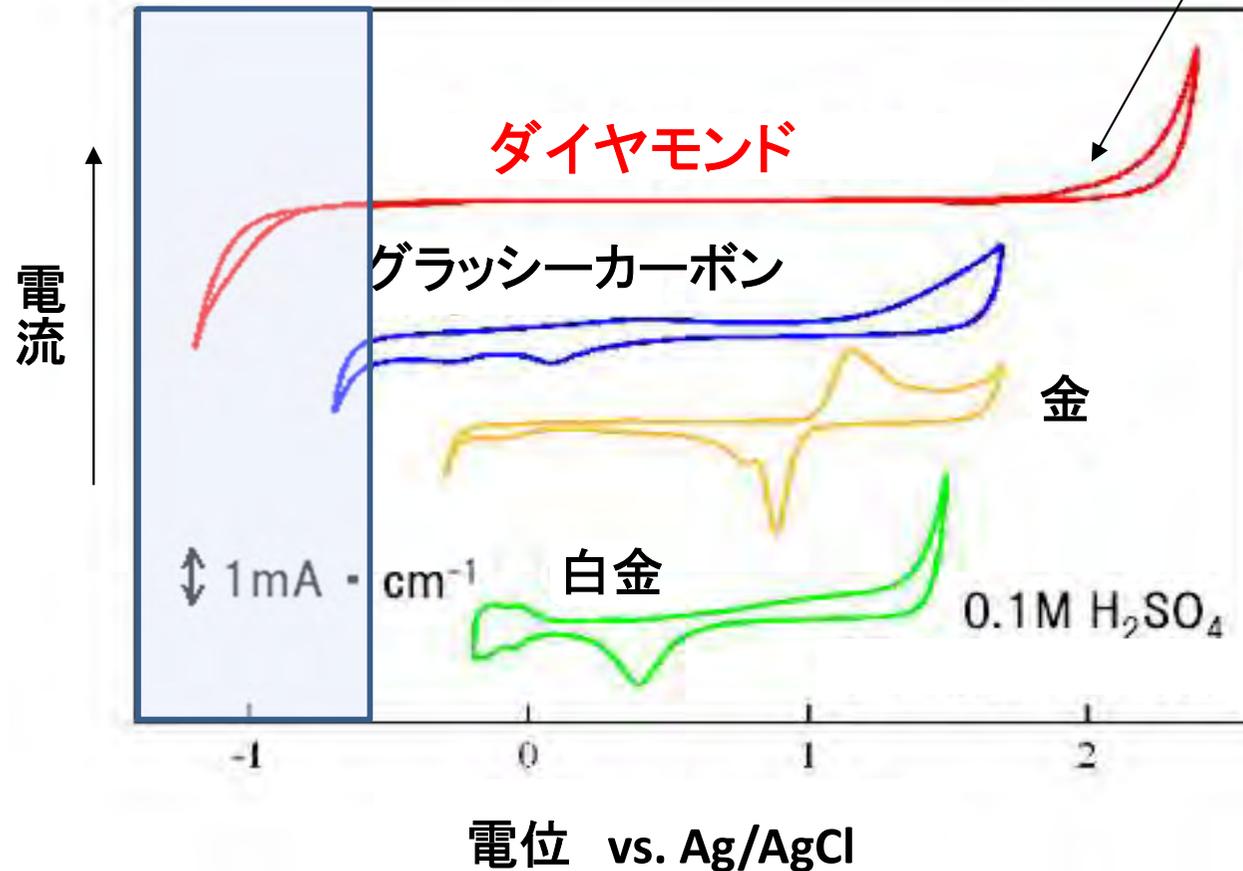
*J. Electrochem. Soc.*, 141, 2097 (1994)  
*J. Electroanal. Chem.*, 404, 299 (1996).

効率が悪い  
電極の耐久性が乏しい

# ダイヤモンド電極：特異な電気化学特性

水素発生を抑える！

酸素発生



広い電位窓

小さな充電電流

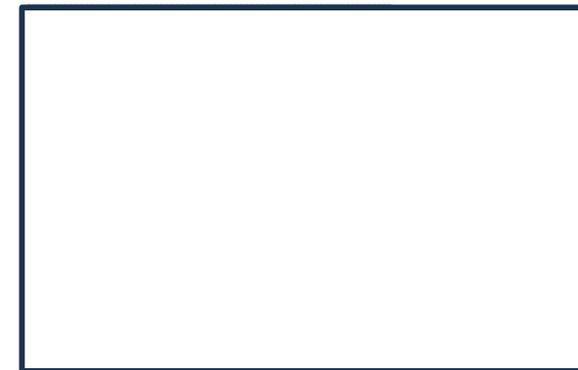
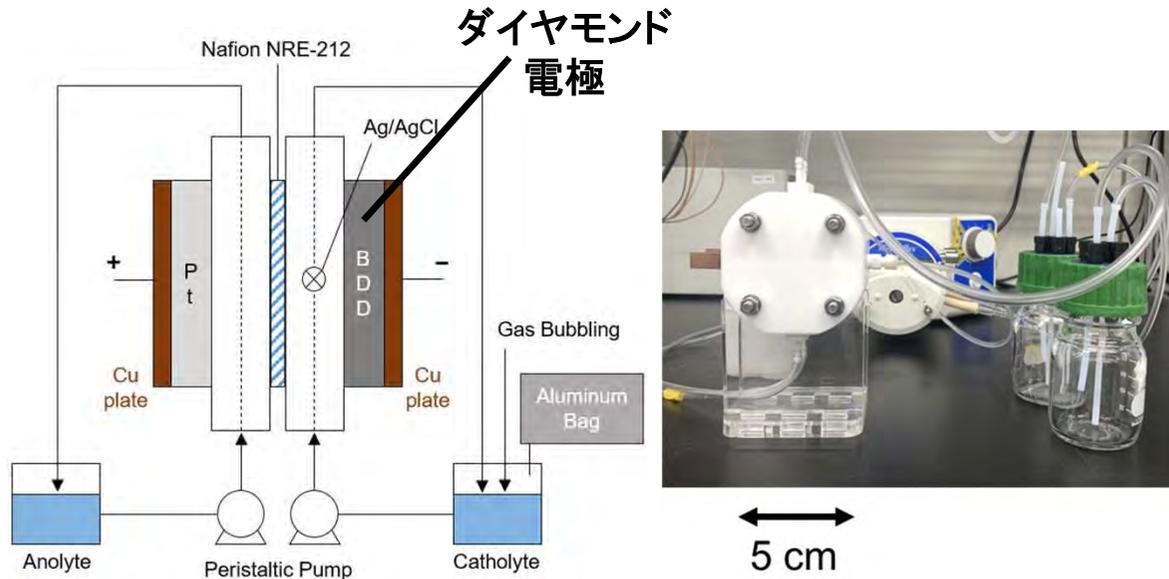
物理化学的安定性  
(高電位の印加が可能)

活性種(OH<sup>·</sup>など)の  
高効率生成

# 小型セル(100mL)での 電解効率約100%のギ酸生成(2018年)



日経産業新聞2018年2月22日



慶応義塾大学の栄長泰明教授らは、地球温暖化の原因物質であるCO<sub>2</sub>からギ酸を合成する技術を開発した。

CO<sub>2</sub>からギ酸  
効率合成

慶大が技術開発

電極に人工ダイヤモンド活用

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

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

## 実用システムに重要なポイント

- 耐久性・安定性

- 大型化による新たな課題

(例1)

# Cu電極

A. J. Bard

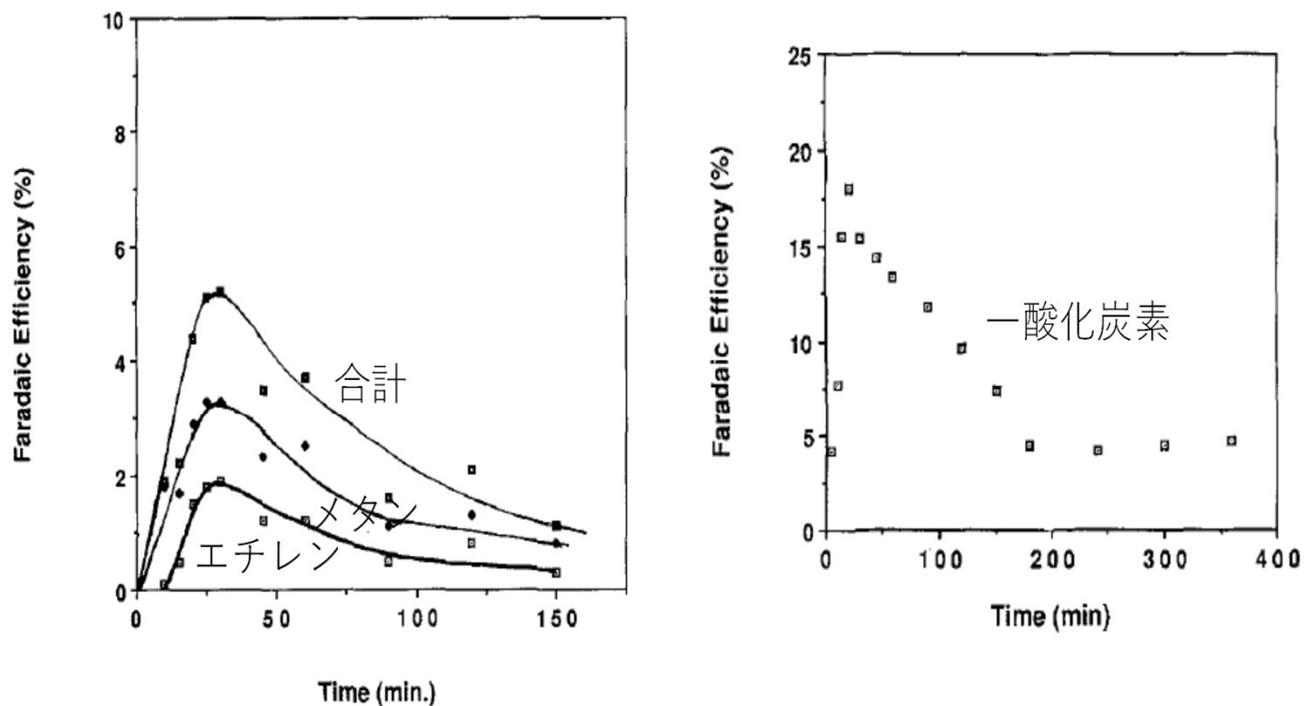


図2 Cu電極を用いたCO<sub>2</sub>還元 of 電解効率 (時間依存性)  
A. J. Bard, et al., *J. Electrochem. Soc.* 136, 1686 (1989). より引用

***J. Electrochem. Soc.* 136, 1686 (1989).**

(例2)

# Cu電極

B. D. Smith

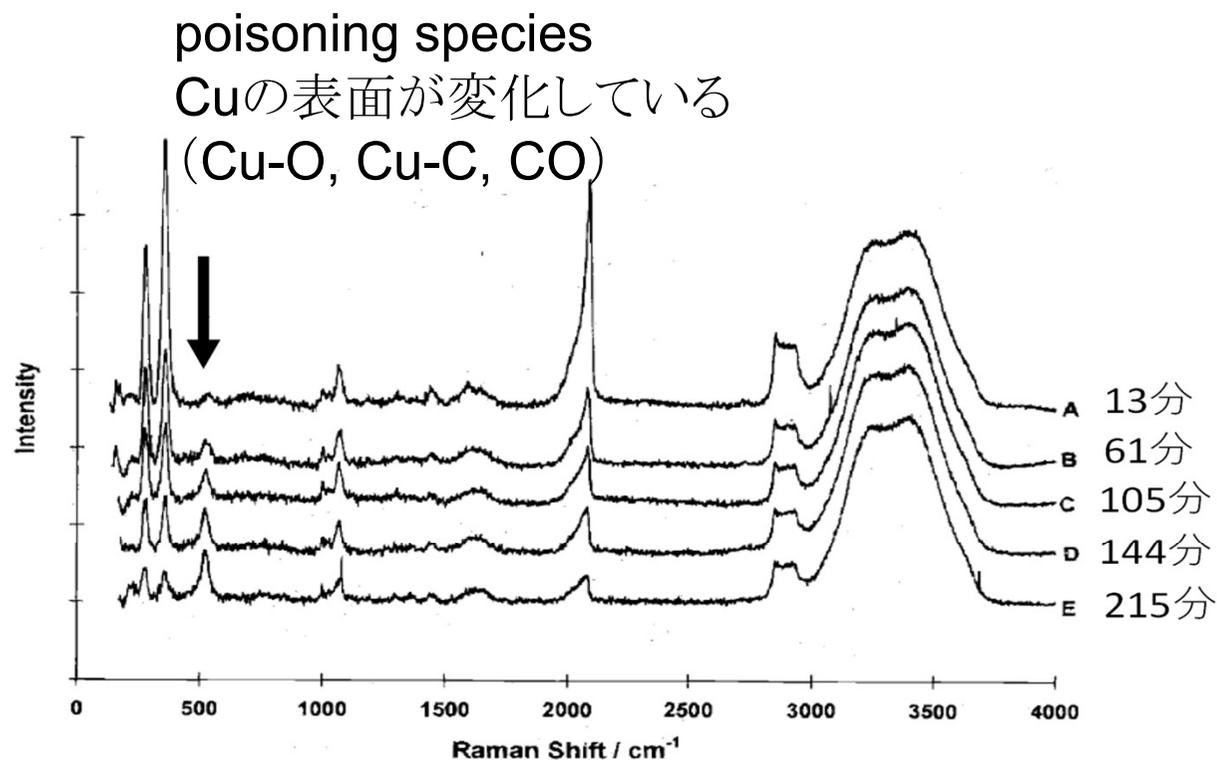
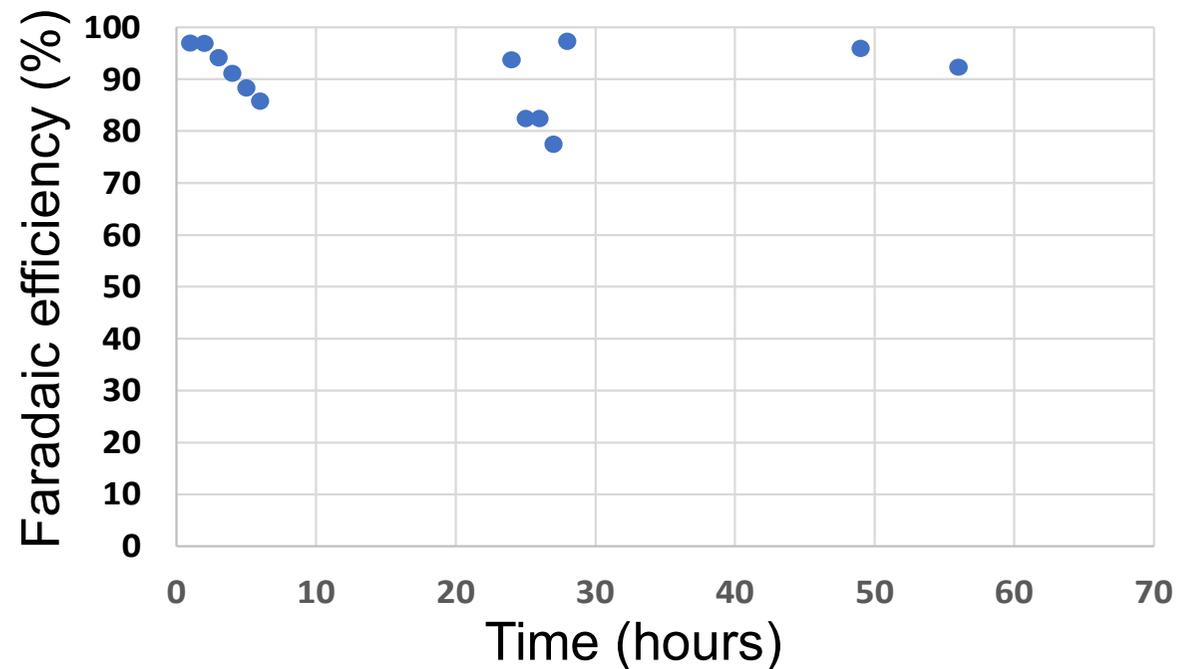
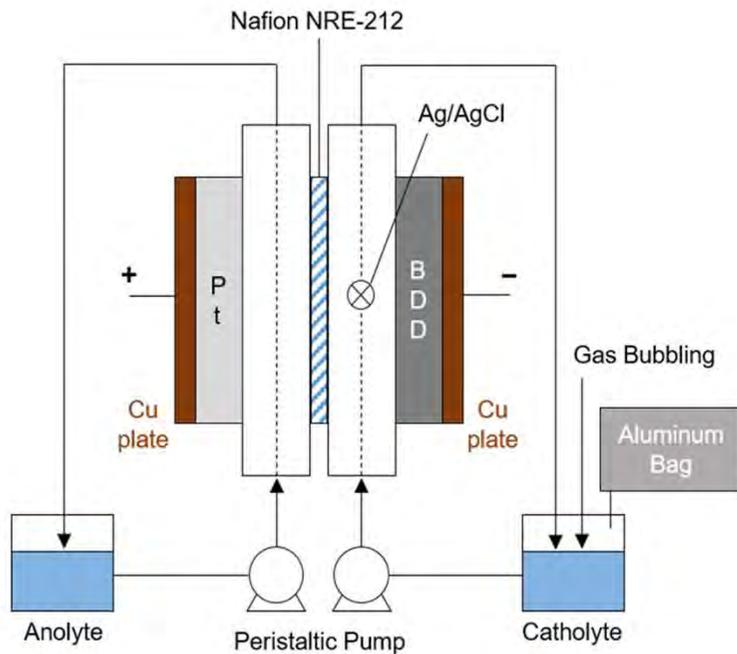


図3 Cu電極を用いた $\text{CO}_2$ 還元過程における表面増強ラマンスペクトル  
(時間依存性)

B. D. Smith, et al., *J. Electrochem. Soc.* 144, 4288 (1997).より引用

***J. Electrochem. Soc.* 144, 4288 (1997).**

# 長時間安定性: 長時間のCO<sub>2</sub>還元によるギ酸生成

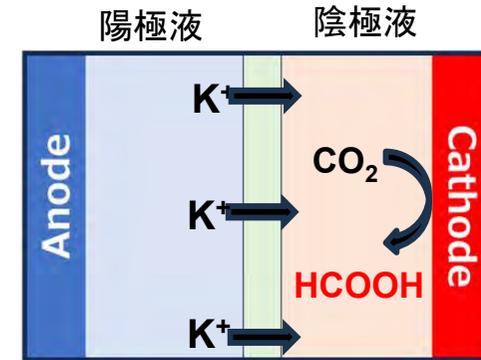
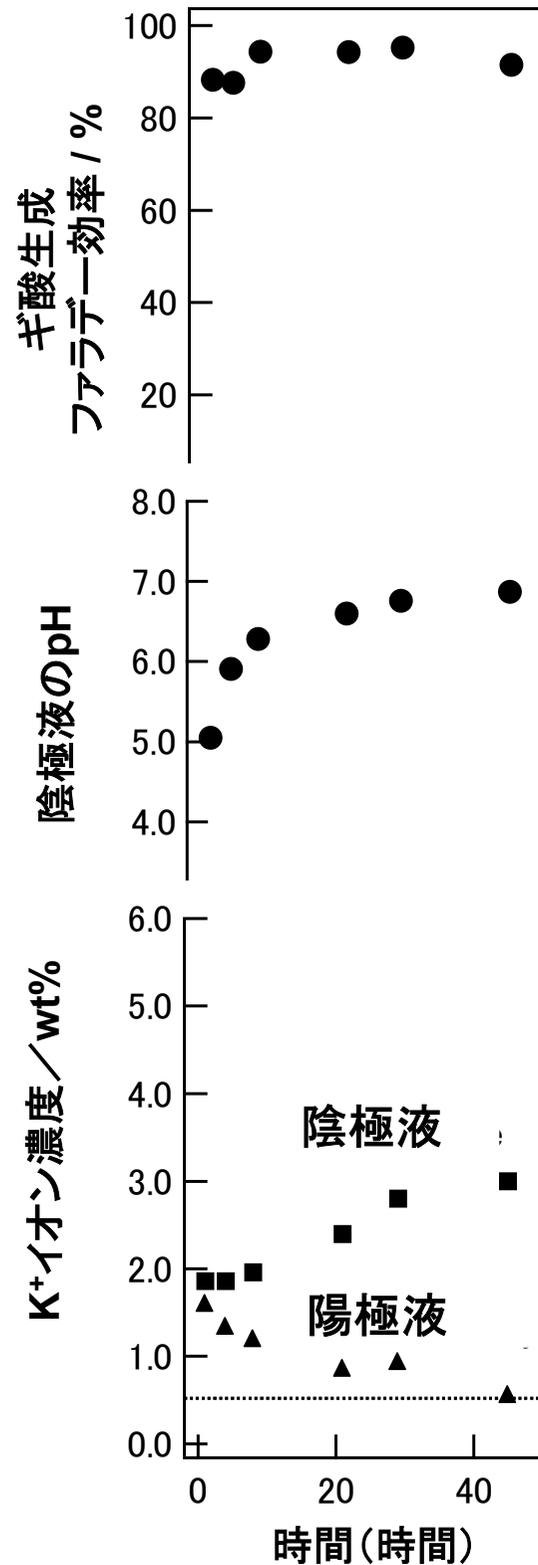
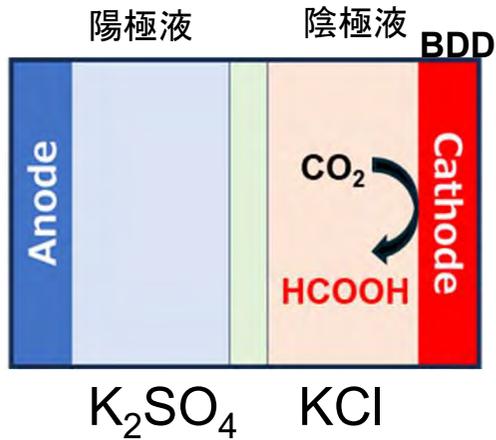


ダイヤモンド電極は安定



半永久的ギ酸生成の試み: 物質・イオン輸送の考察

# 反応初期 (0~50時間)



## 陰極液



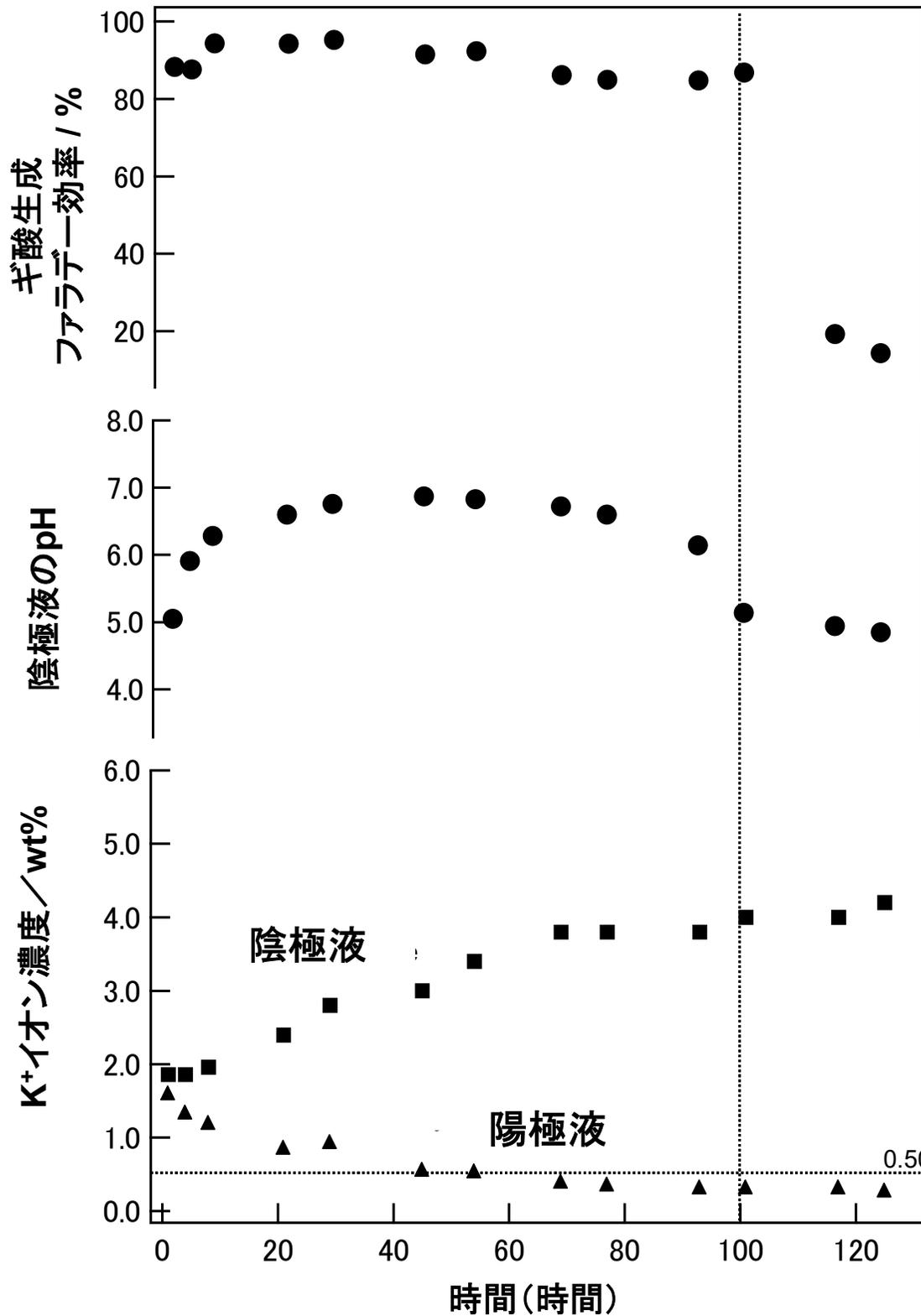
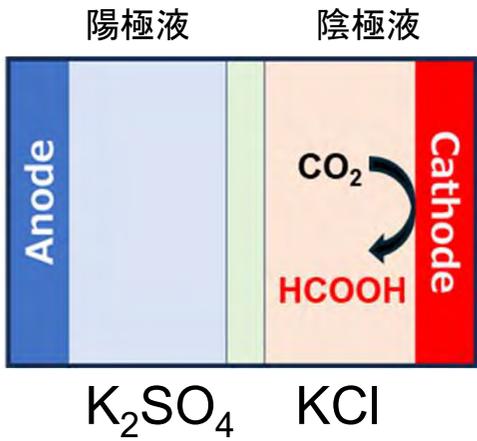
$H^+$ 消費によりpH上昇

$HCO_3^-$ の緩衝作用によりpHが維持

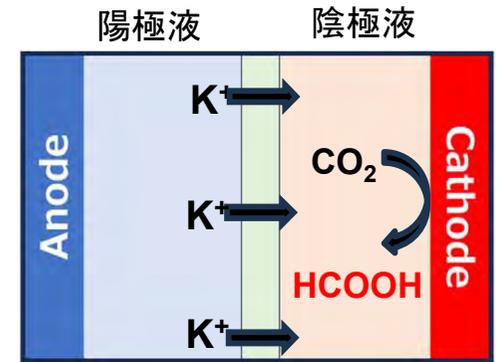
電荷補償のため

$K^+$ : 陽極液 → 陰極液

その後  
(50時間～)

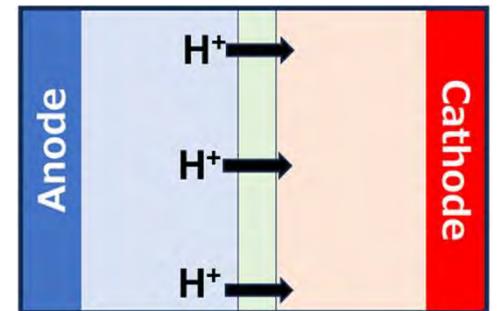


50～100時間



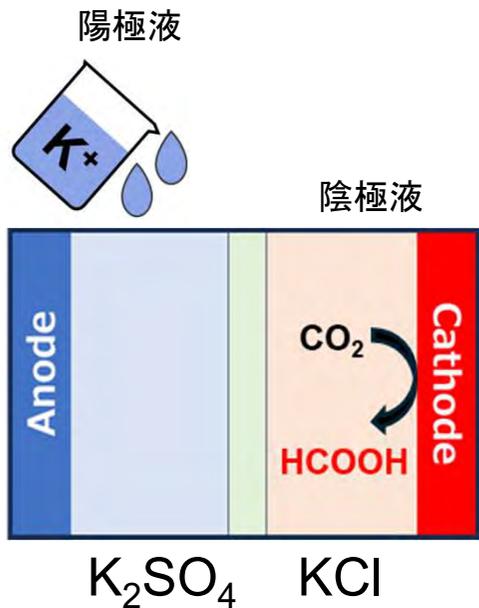
陽極液のK<sup>+</sup>が枯渇

100時間以降

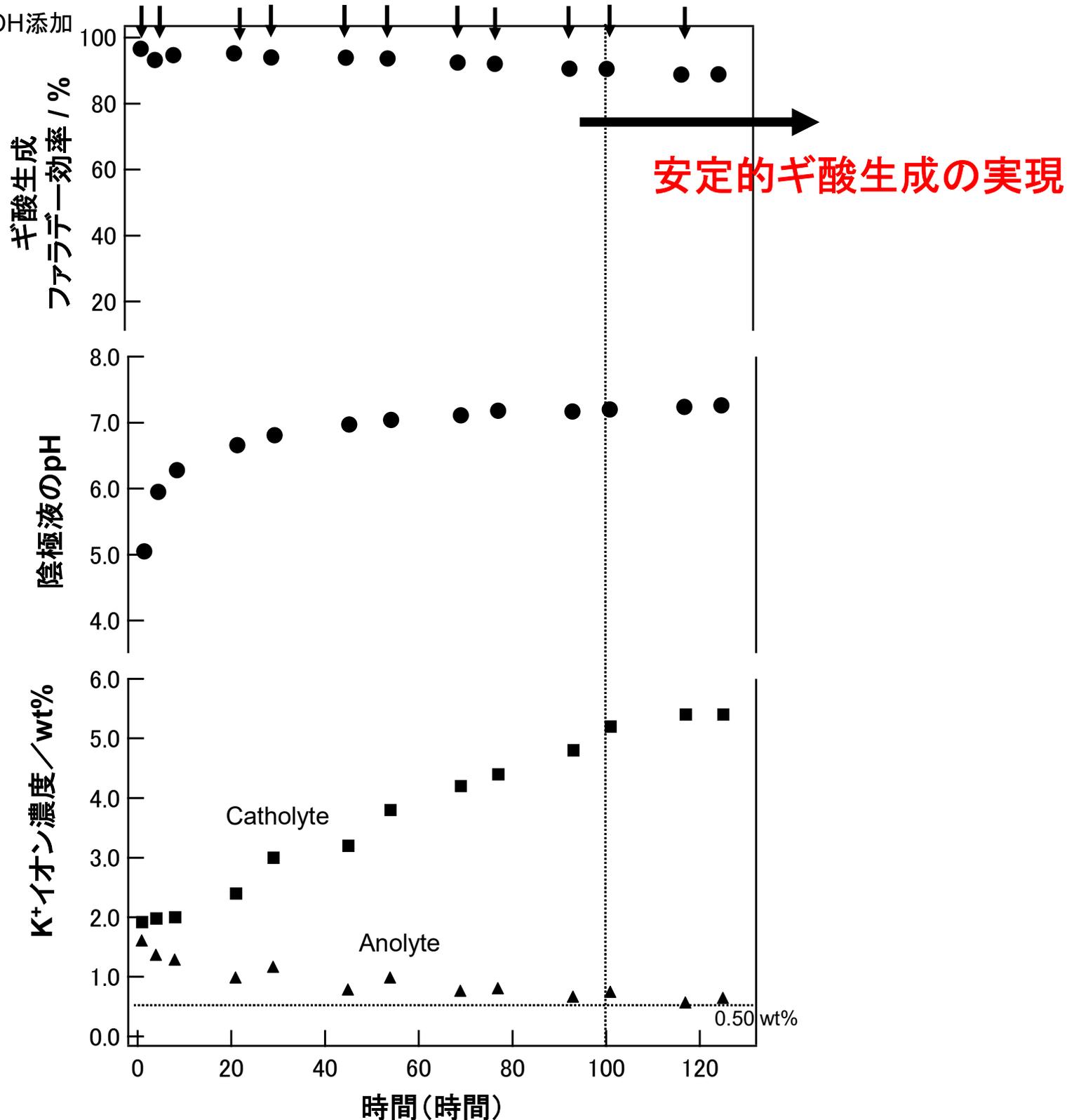


陰極液のpH下降  
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   
 ギ酸生成抑制

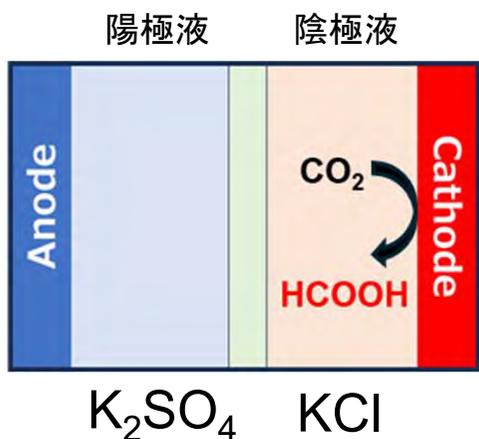
# K<sup>+</sup>を陽極液に添加



2.5M KOH添加

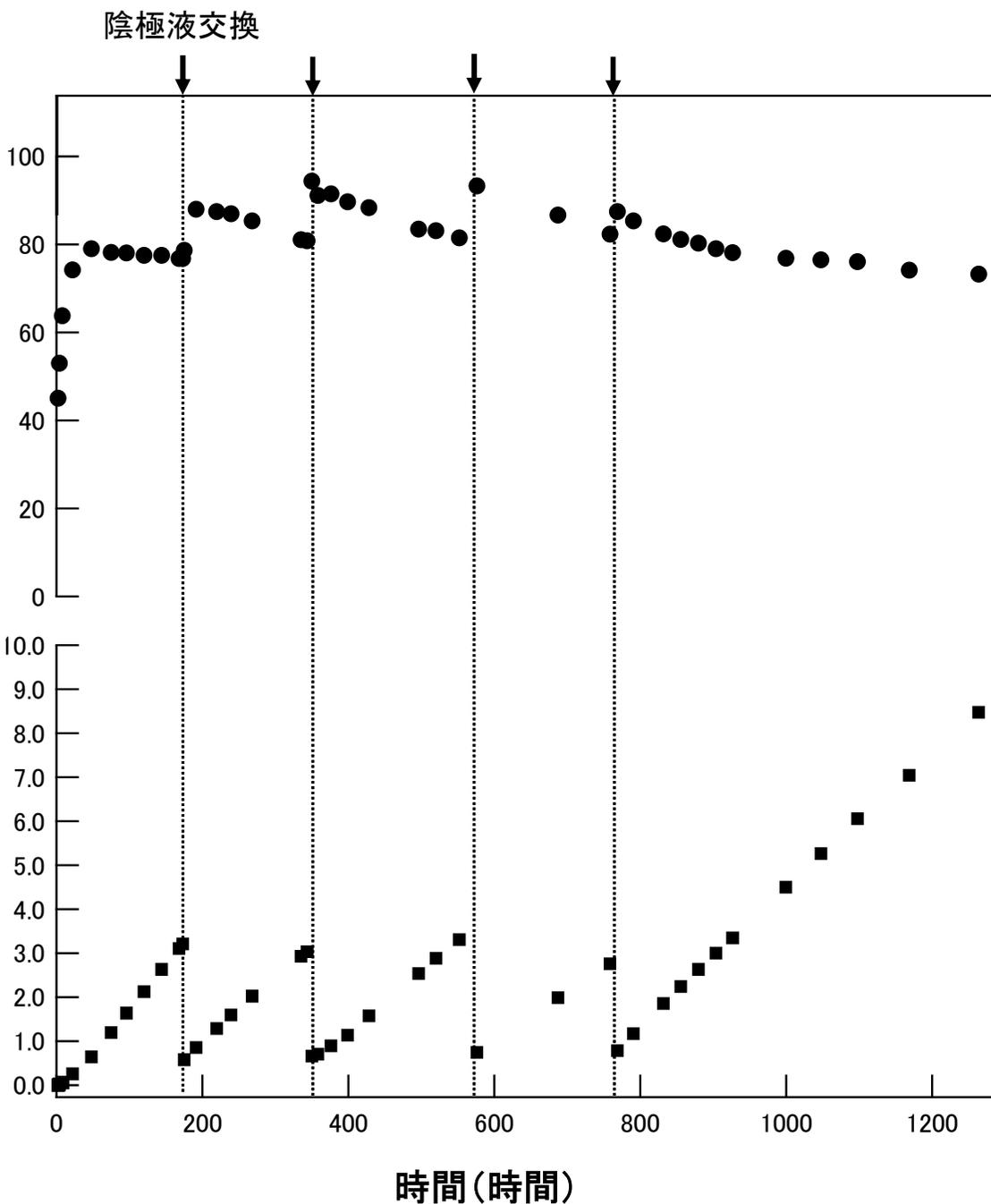


# 長時間運転 (1264時間=53日)



ギ酸生成  
ファラデー効率 / %

ギ酸濃度 / wt%



安定的ギ酸生成実現  
8.8 wt%ギ酸生成実現

# 実用システムに重要なポイント

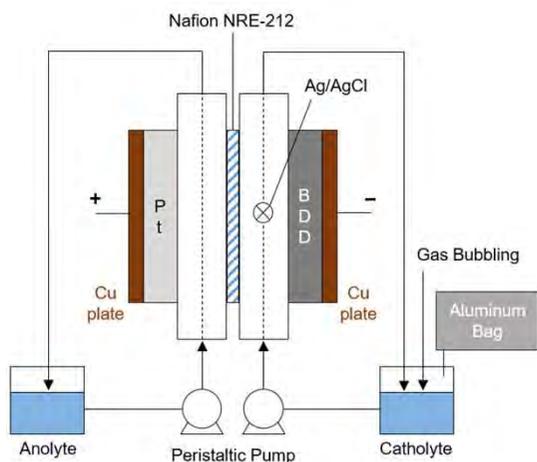
● 耐久性・安定性

● 大型化による課題

① 間欠流動が重要

# 電解装置の大型化に伴う問題点

## 小型セル

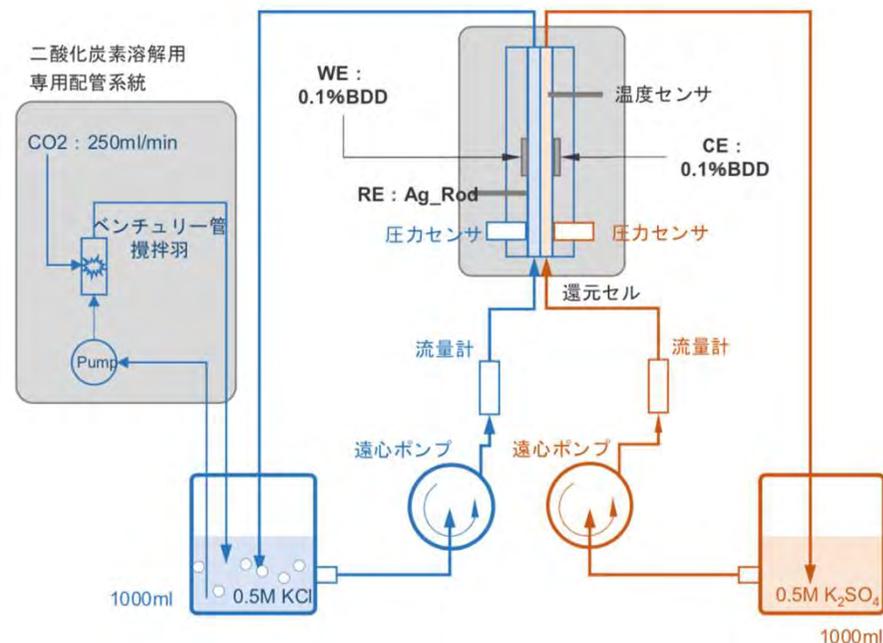


*Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2639 (2018)

溶液体積 : 100 ml  
流量 : ~500 ml/min

ファラデー効率 **約100%**

## 中型セル



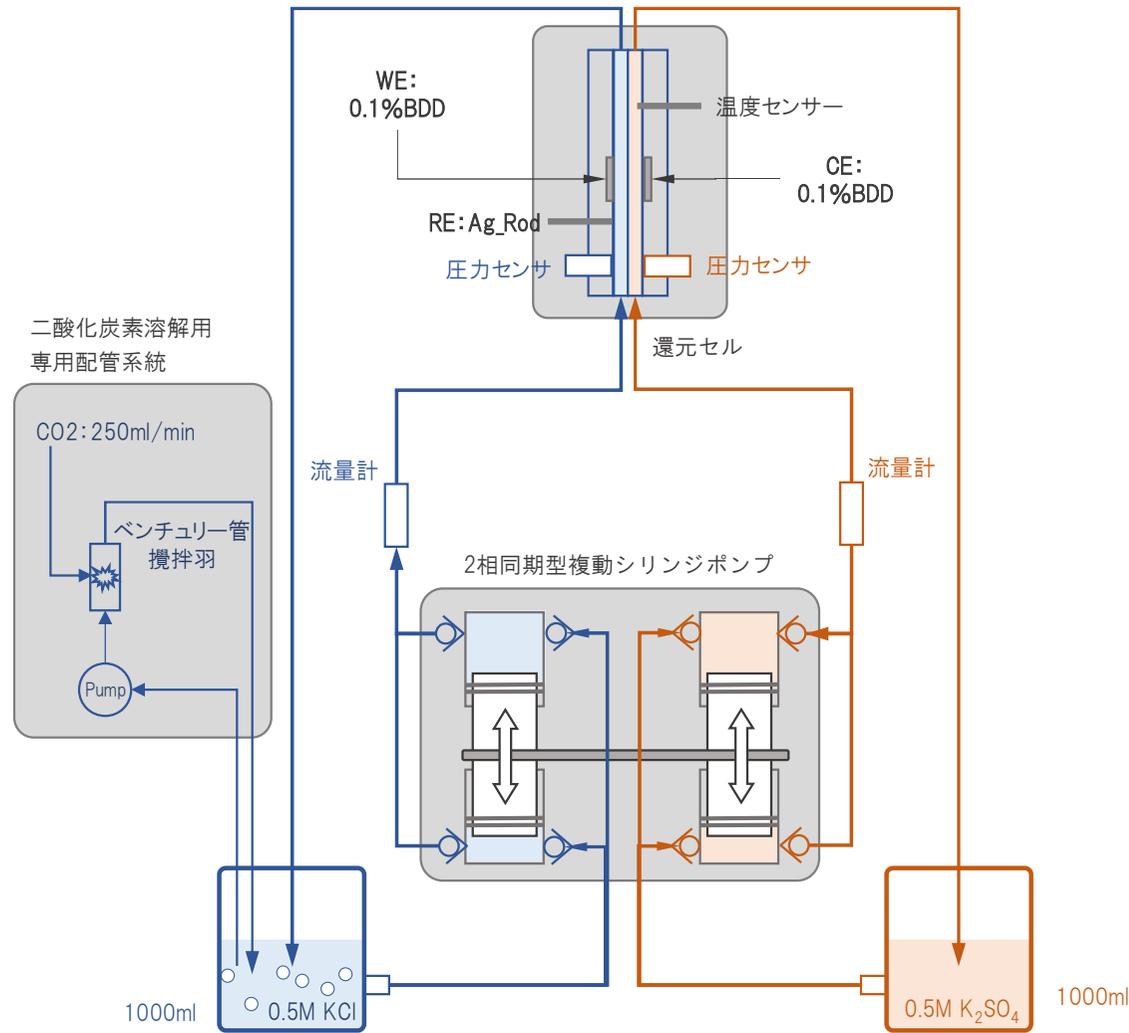
溶液体積 : 1000 ml  
流量 : ~2000 ml/min

ファラデー効率 **10%以下**

装置の大型化で、電解効率が著しく低下

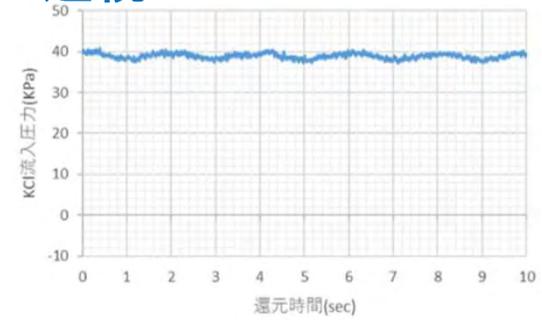
# 間欠流動用大型セル

# 間欠流動

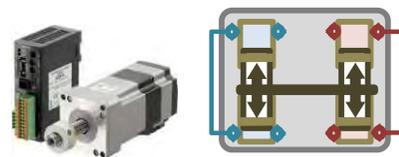
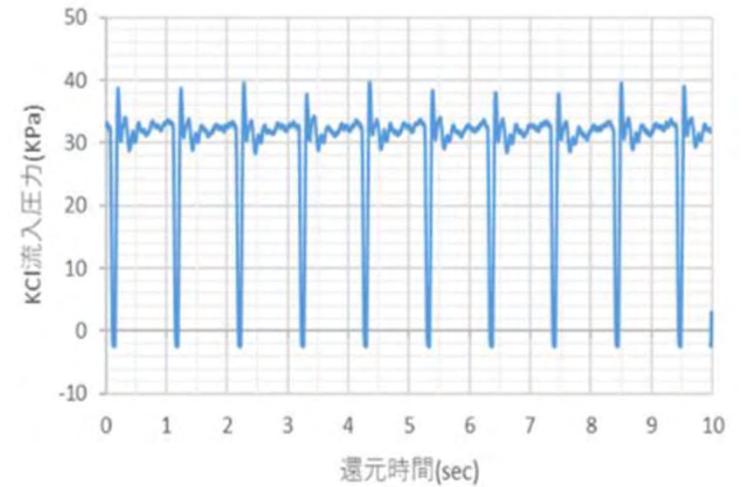


## 送液圧力

連続



間欠

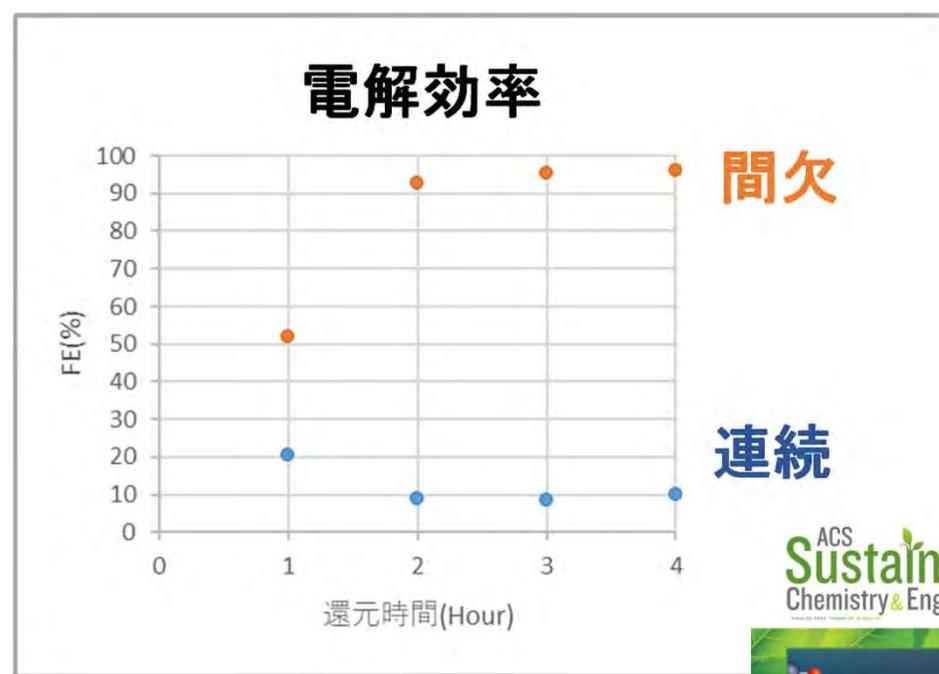
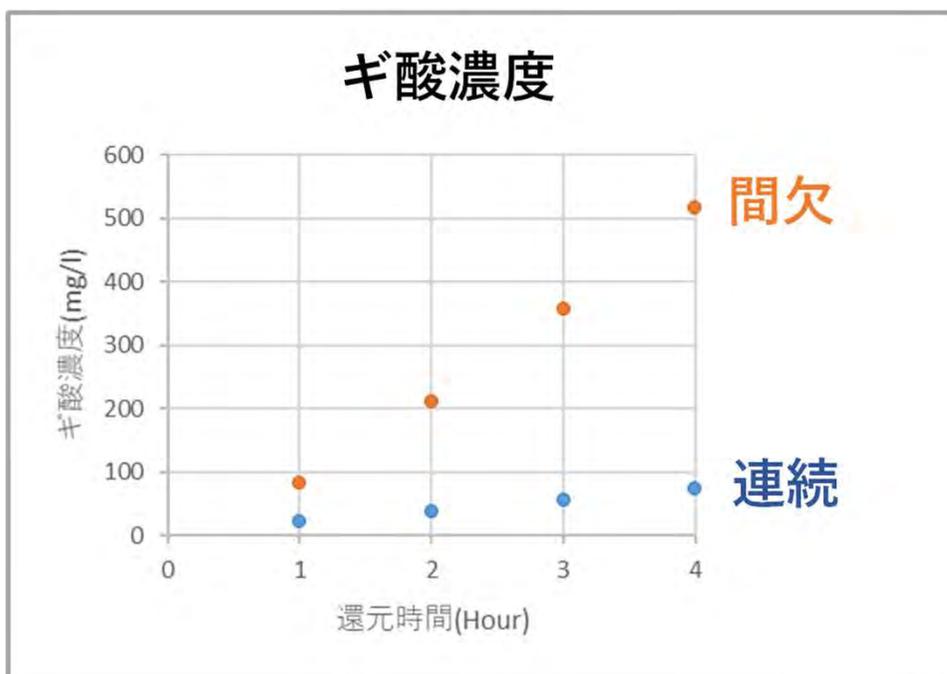


## ステッピングモータ+シリンジ

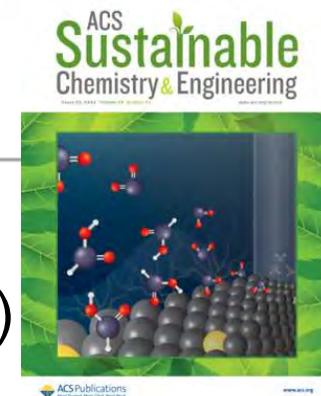
# 連続 vs 間欠

遠心ポンプ、間欠ポンプを用いた還元結果

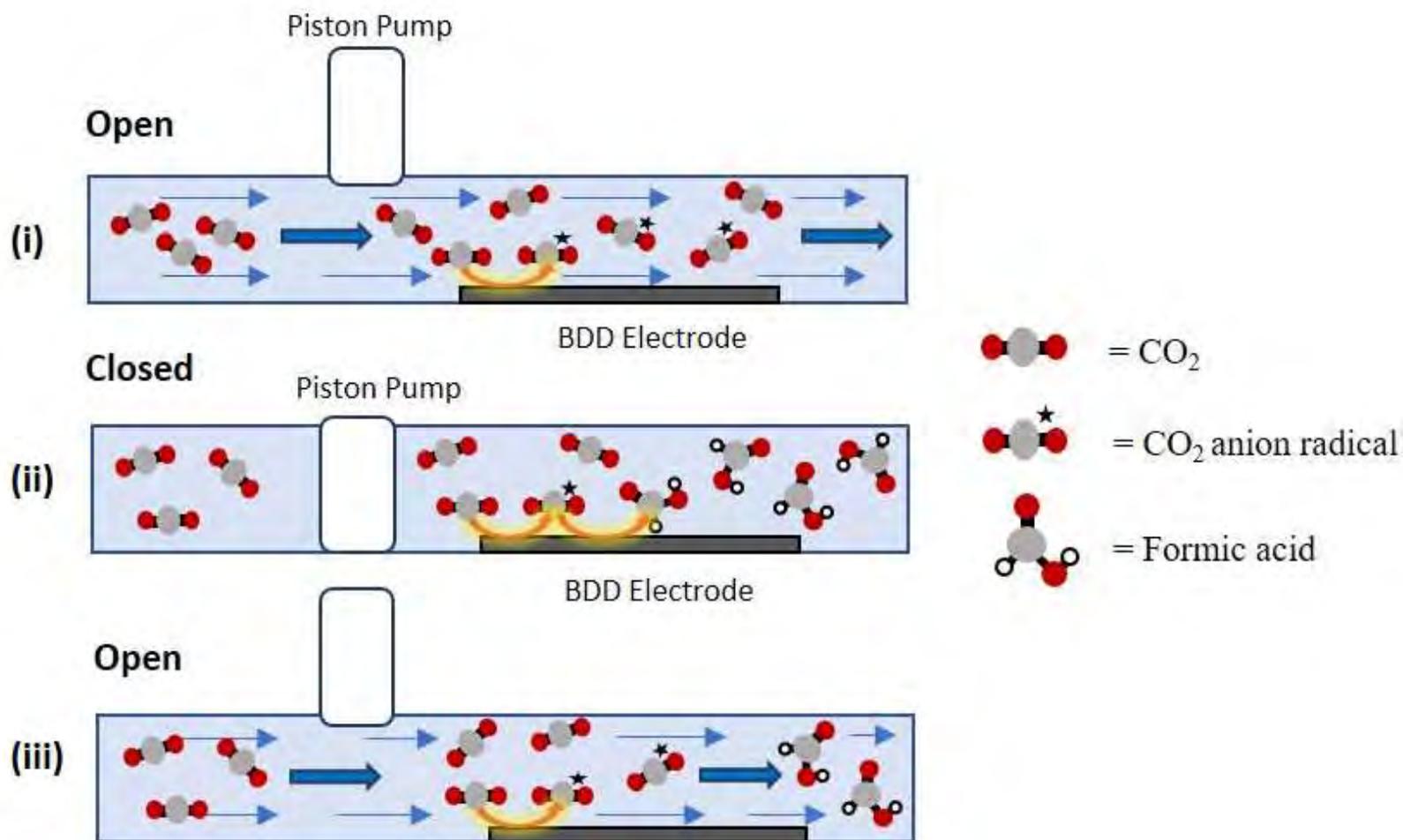
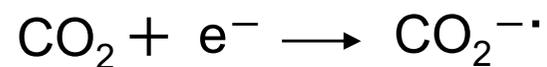
		1時間	2時間	3時間	4時間	合計
遠心ポンプ使用時	ギ酸生成量(mg)	23.13	15.55	16.08	18.60	73.36
	ファラデー効率(%)	20.4	8.9	8.5	10.0	
間欠ポンプ使用時	ギ酸生成量(mg)	81.66	129.69	145.86	158.87	516.08
	ファラデー効率(%)	52.0	92.9	95.2	96.1	



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



# 間欠還元法でのメカニズム

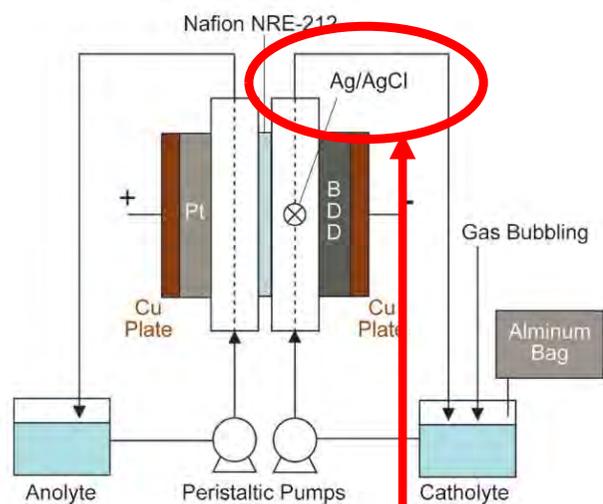


# 実用システムに重要なポイント

● 耐久性・安定性

● 大型化による課題

② 2電極システムが必須

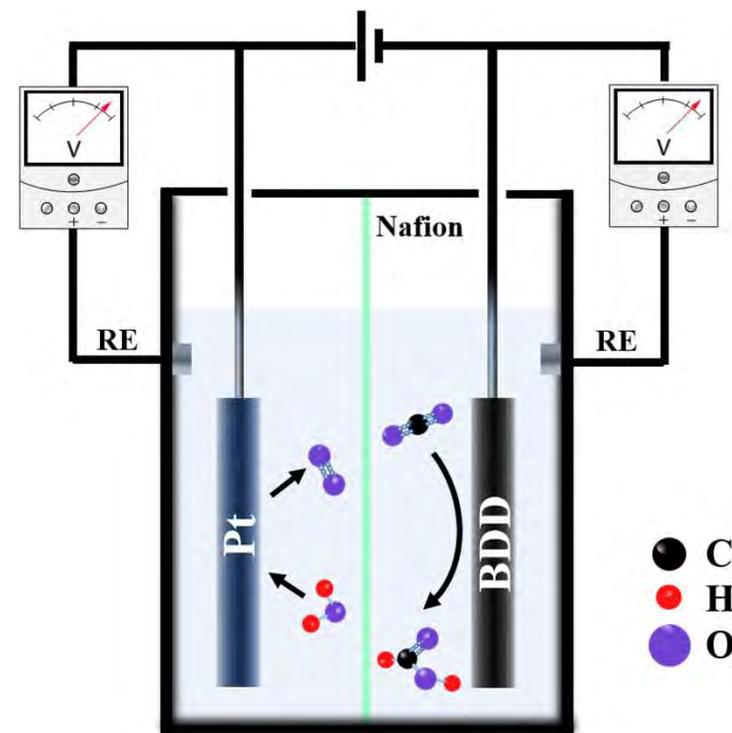


3電極システム  
(Ag/AgCl参照極による電位制御)

電解効率 94.7%

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

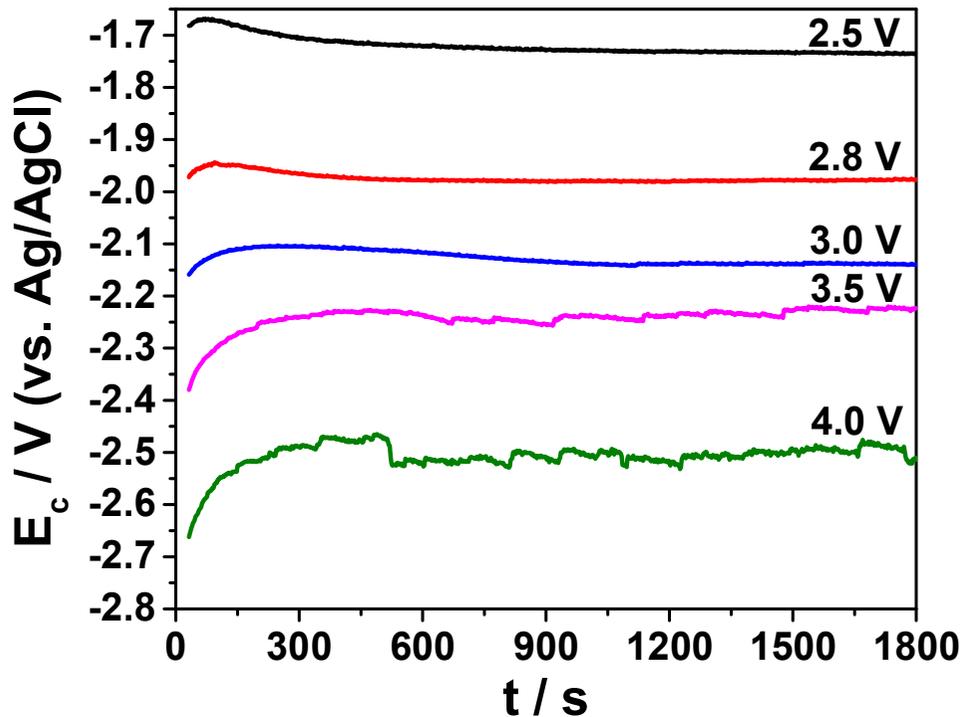
2電極でのシステムが必須



# 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

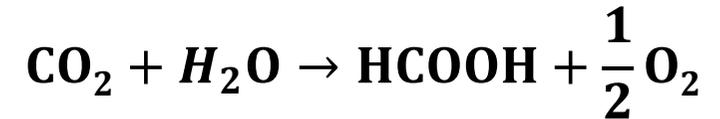


$$\eta_{energy} = \frac{E^\circ \times FE}{V_{cell}}$$

$E^\circ$ : 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

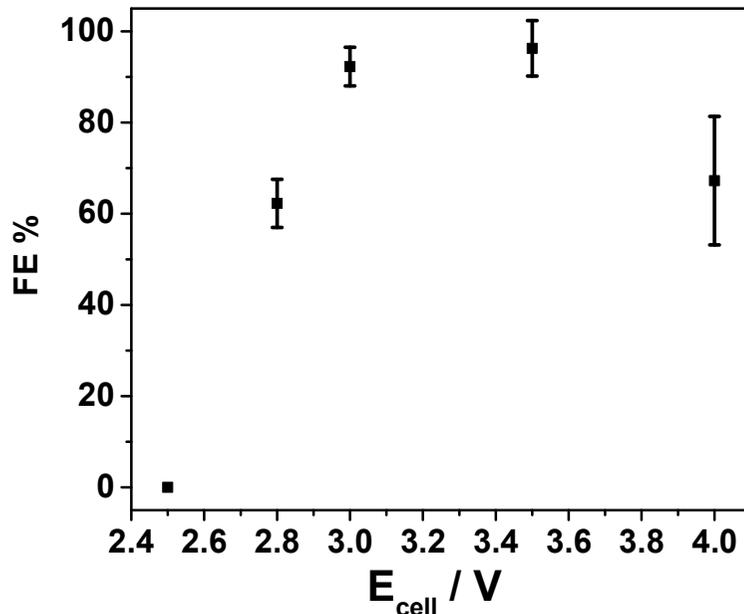
*Energy Environ. Sci.* 10, 2222 (2017).

# 印加電圧によるギ酸生成

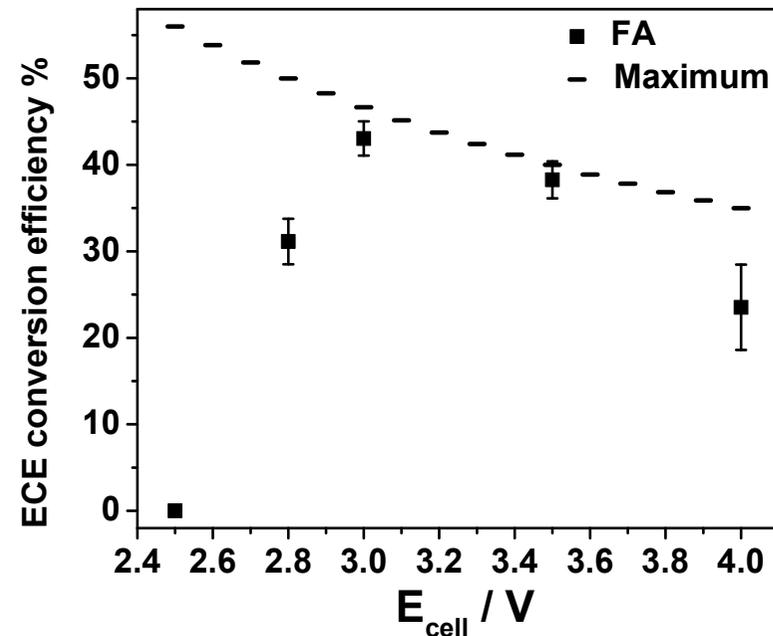
## ファラデー効率

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

## ファラデー効率



## エネルギー変換効率

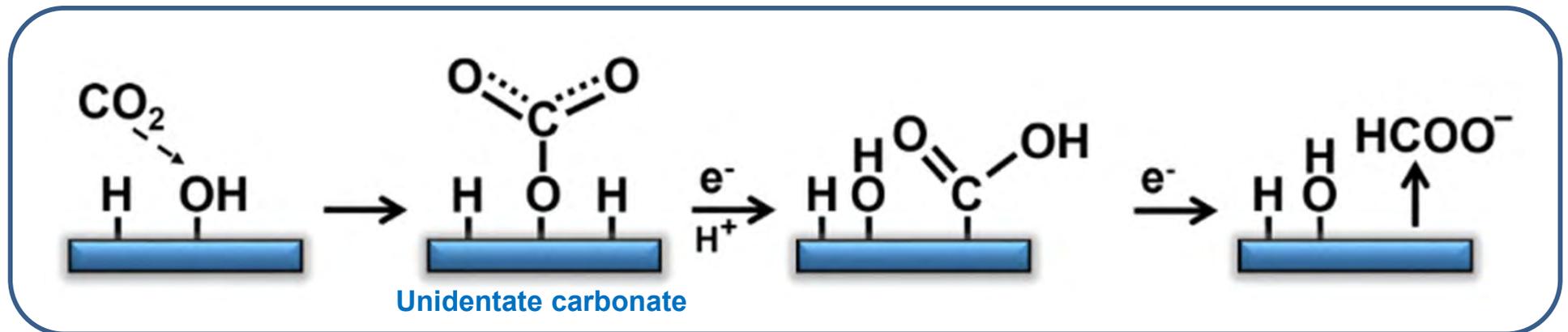


電圧3.0Vにて最大値に近い**45%**のギ酸生成エネルギー変換効率を達成  
(ファラデー効率は**89%**)

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

さらに重要なポイント：  
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...

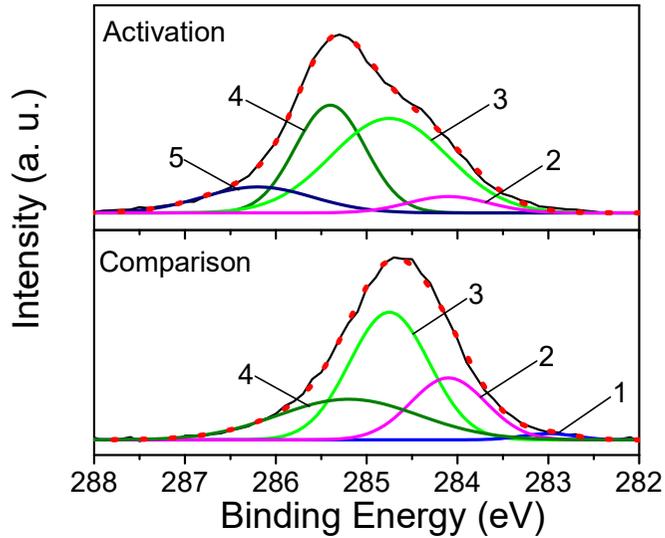


“活性化 (Activation) ”

*JACS Au* 2, 1375 (2022).

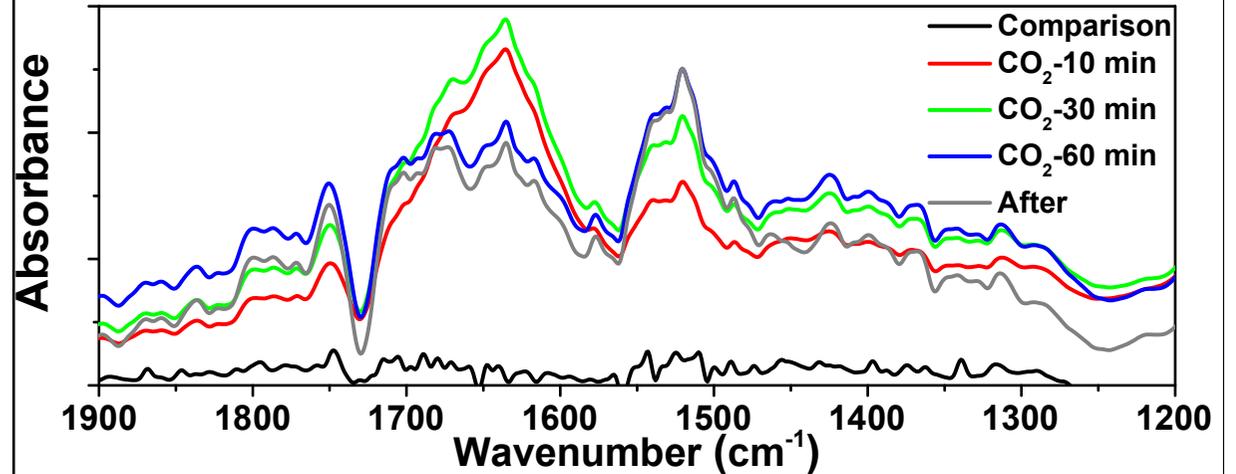
# Activation前後の電極界面

## 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



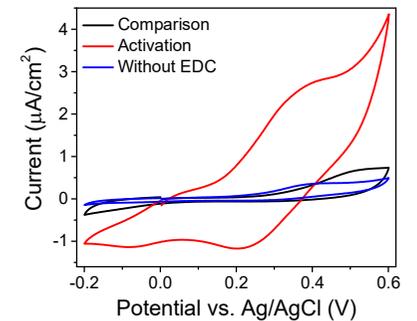
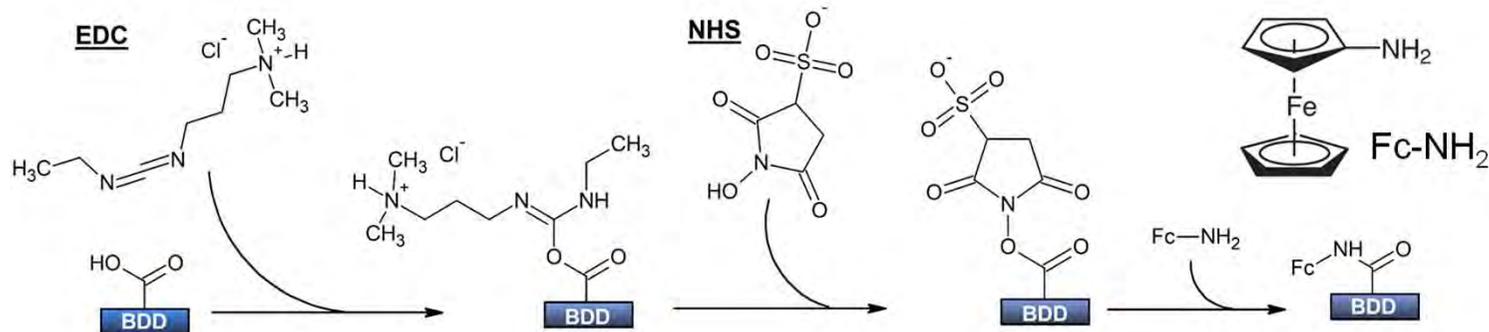
\*Lactones, ketones, carboxylic anhydrides  
1800~1736 cm<sup>-1</sup>  
(stretching vibrations)

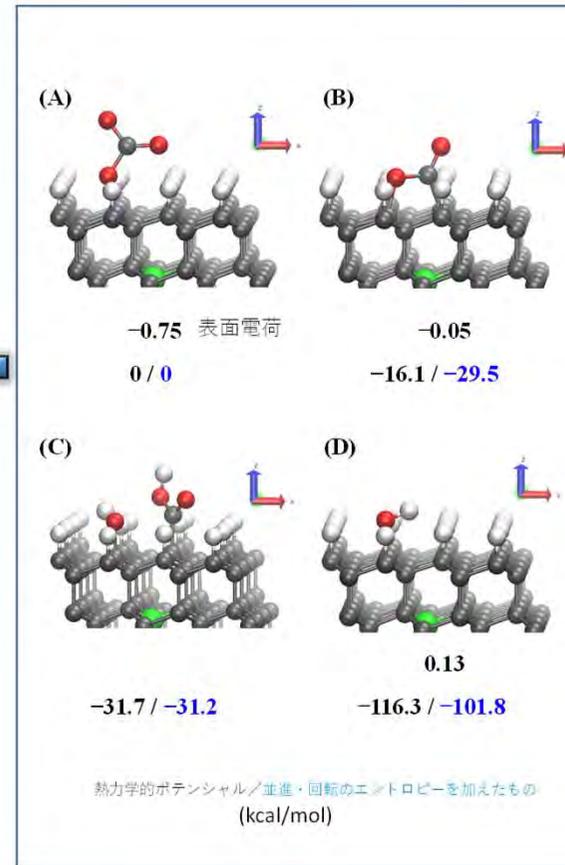
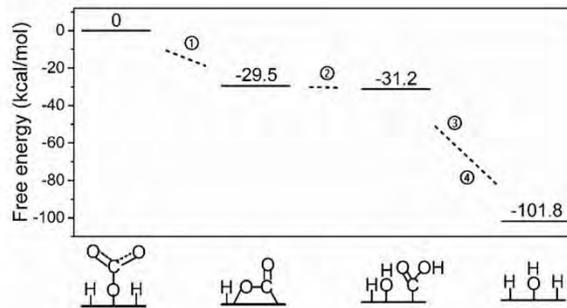
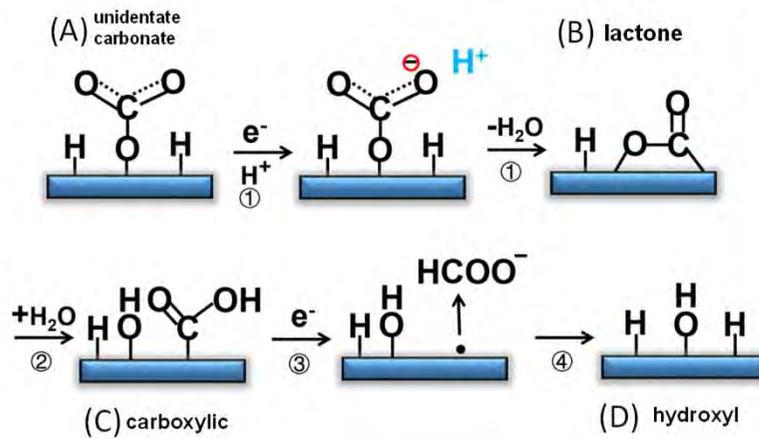
**Carboxylic (R-COOH)**  
C=O 1720~1710 cm<sup>-1</sup>  
Vibrations of carboxylic -OH group (carboxylic structure)  
1460~1370 cm<sup>-1</sup>

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

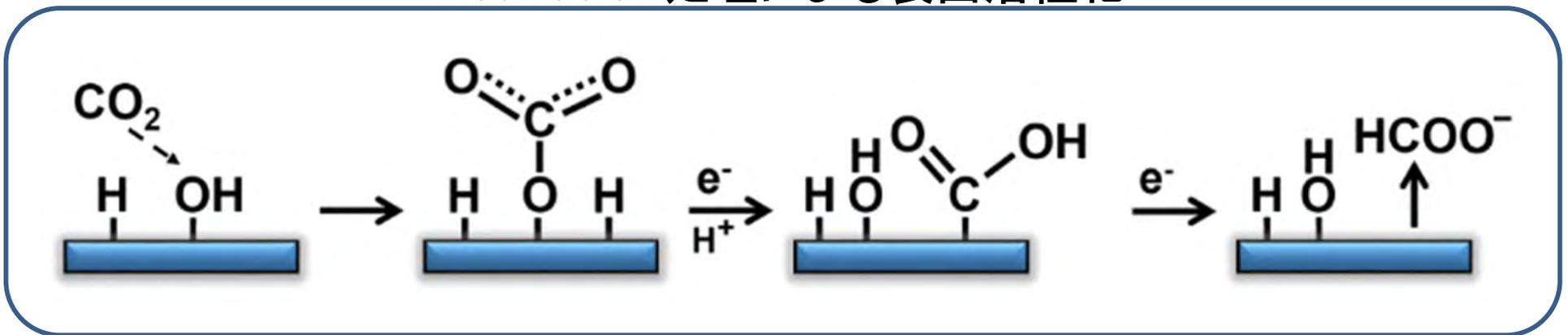
**Unidentate carbonate (-O-CO<sub>2</sub>)**  
1530~1470 cm<sup>-1</sup>  
1370~1300 cm<sup>-1</sup>

## 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).

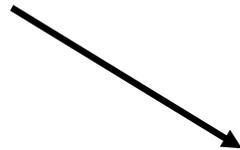
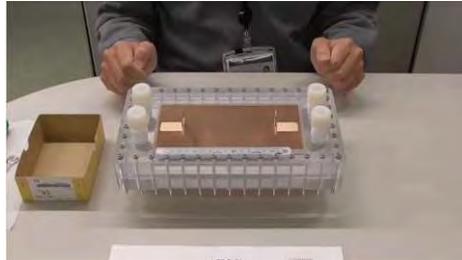
ある程度の品質が保証されていれば、CO<sub>2</sub>還元用電極として利用できる

# 最近の展開

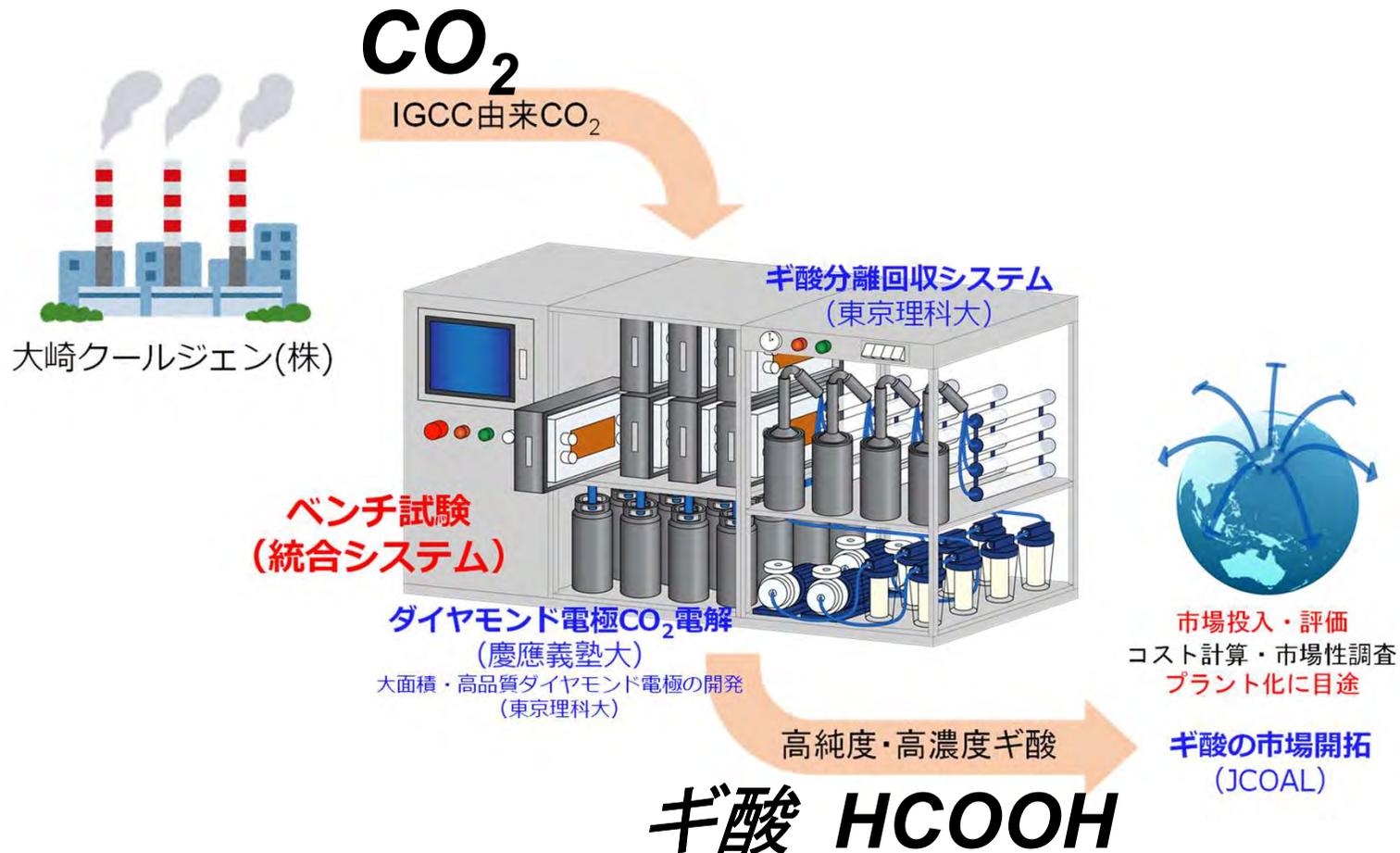
- ギ酸以外の高付加価値化合物生成の試み
- ギ酸生成反応条件の最適化
- ギ酸生成装置の大型化→産業化

# 電解装置大型化の試み

200cm<sup>2</sup> の  
ダイヤモンド電極

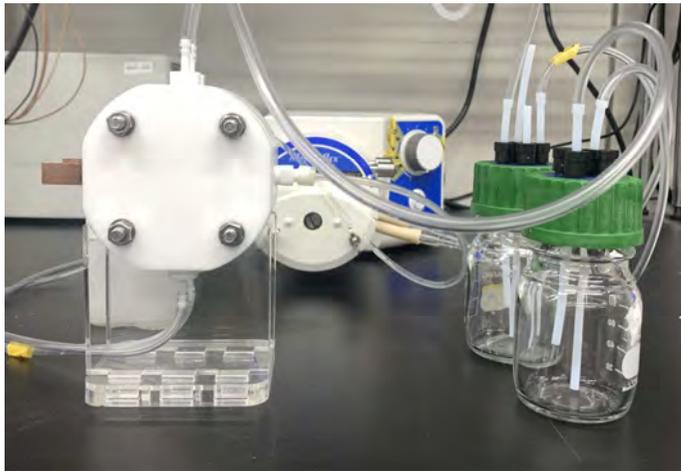


  
2020~

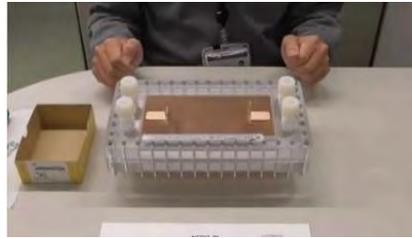


# ラボスケールCO<sub>2</sub>電解還元装置

研究室での実験



5 cm



200cm<sup>2</sup> の  
ダイヤモンド電極



2023年6月

# ベンチスケールCO<sub>2</sub>電解還元装置

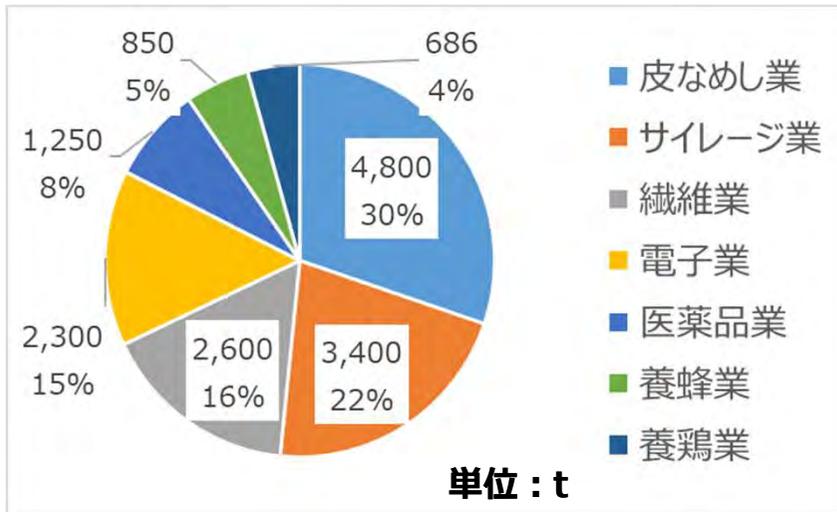


2024年3月

# 製造したギ酸の利用促進に向けた市場開拓

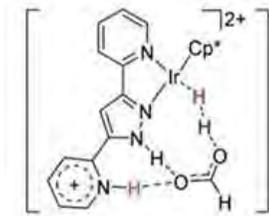
## 化学原料として

用途

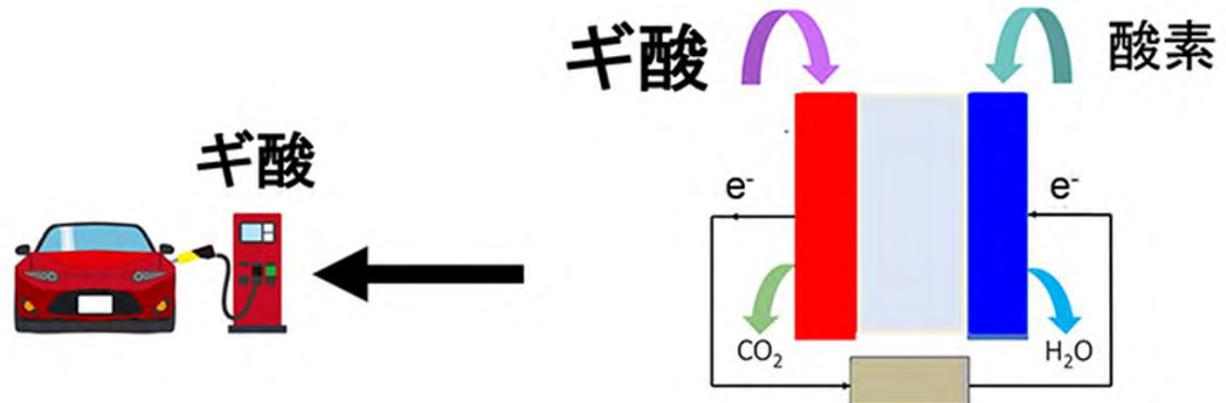


## 新市場開拓

## 水素エネルギーキャリアとして



## 直接ギ酸形燃料電池として



ありがとうございました