

ダイヤモンド電極を用いた石炭火力排ガス中の CO₂からの基幹物質製造

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 村田 道生

CO₂

IGCC由来CO₂



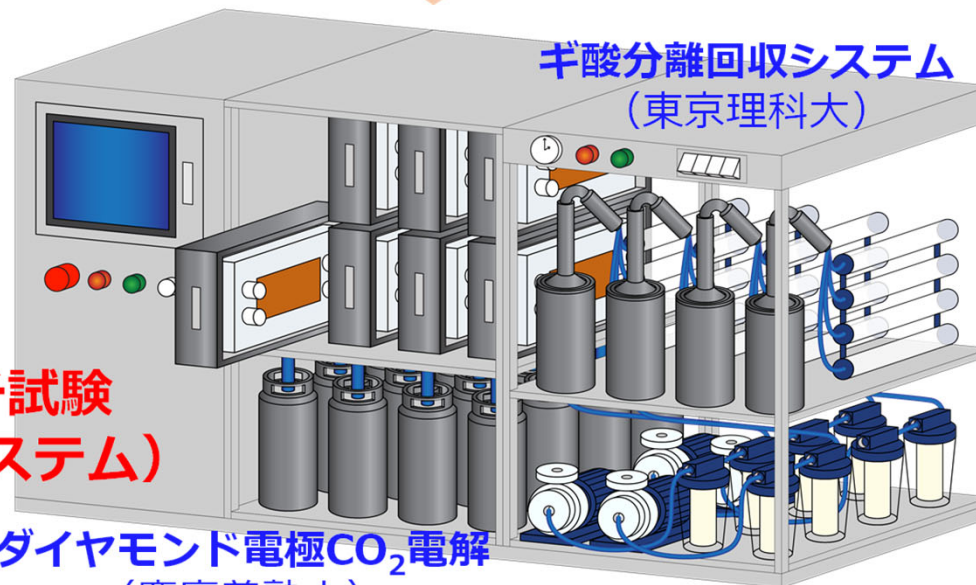
大崎クールジェン(株)

**ベンチ試験
(統合システム)**

ダイヤモンド電極CO₂電解
(慶應義塾大)

大面積・高品質ダイヤモンド電極の開発
(東京理科大)

ギ酸分離回収システム
(東京理科大)



高純度・高濃度ギ酸



市場投入・評価
コスト計算・市場性調査
プラント化に目途

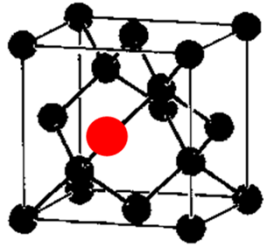
ギ酸の市場開拓
(JCOAL)

ギ酸 HCOOH

カーボンリサイクル実証研究拠点
(大崎上島)

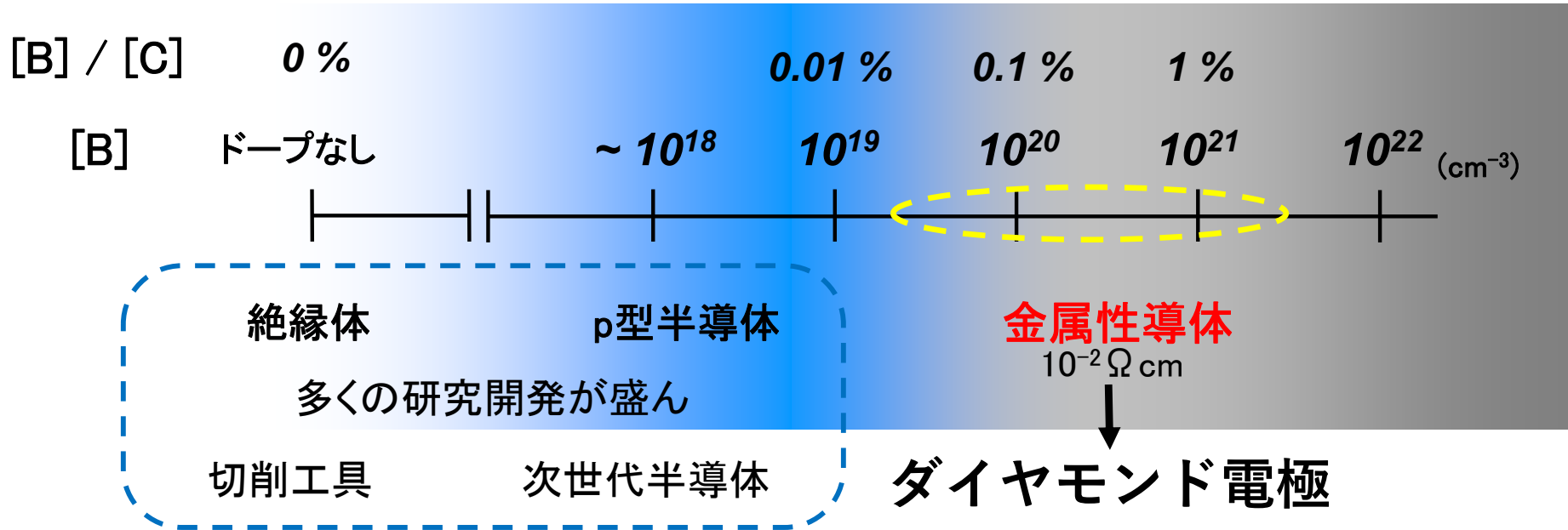
ダイヤモンド電極

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



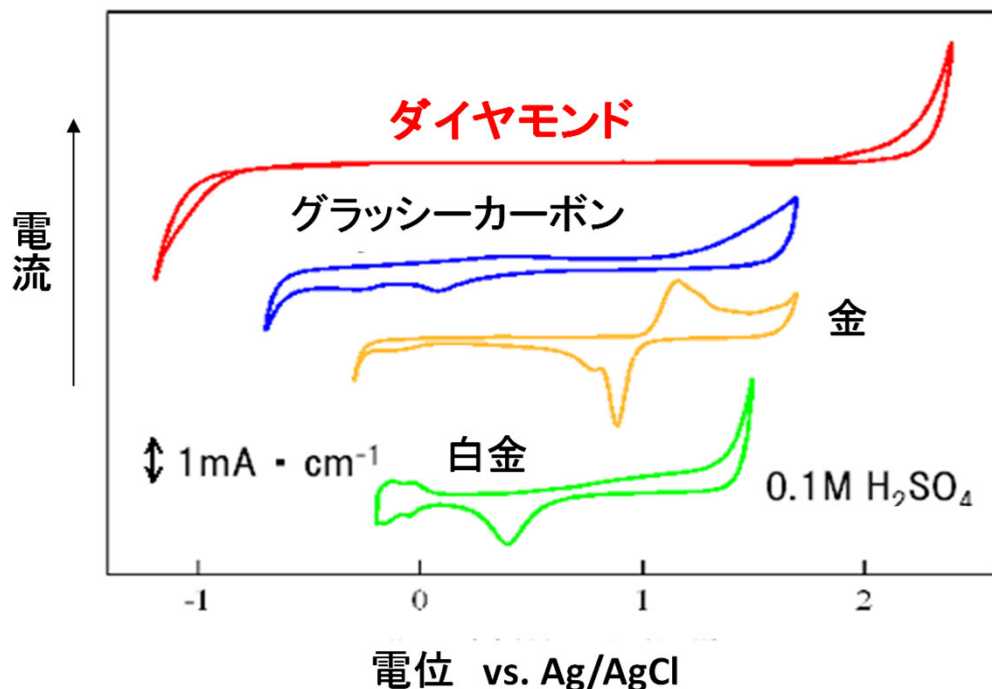
●炭素(C)
●ホウ素(B)

Boron-doped Diamond (BDD)



ダイヤモンド電極

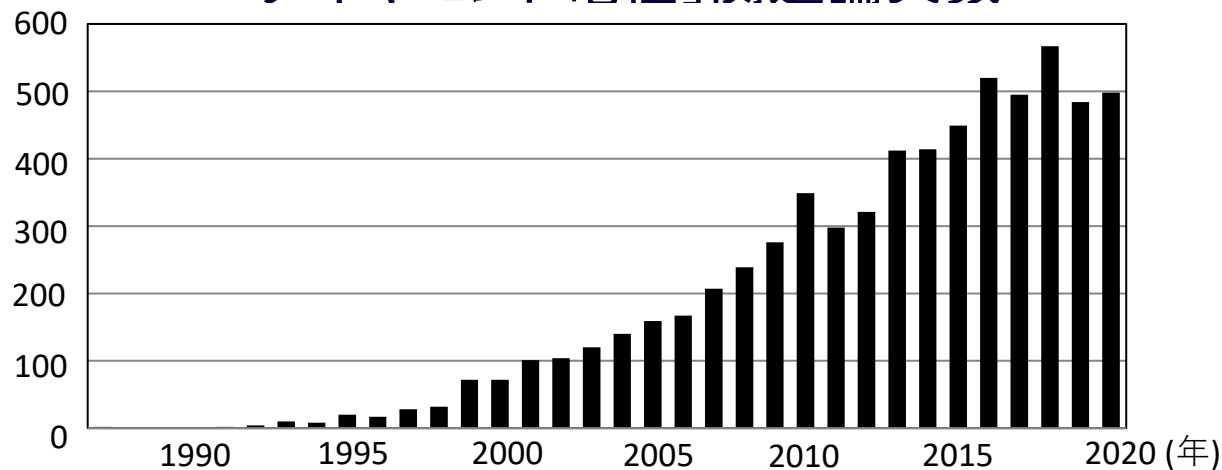
「電極」として用いると特異な性能を示す！



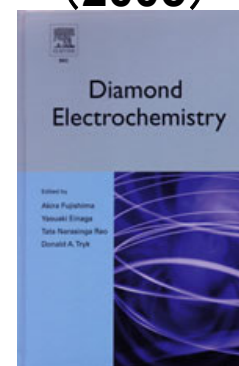
広い電位窓
小さな充電電流
活性種の効率的生成
⇒優れた電極特性

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)



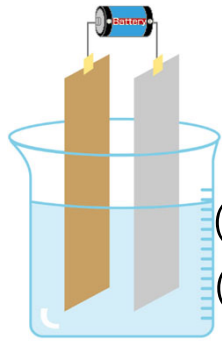
栄長泰明

新刊
(2022)

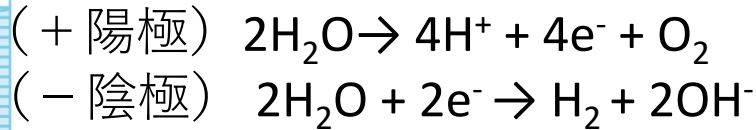


Yasuaki Einaga

電気分解



水



炭酸水

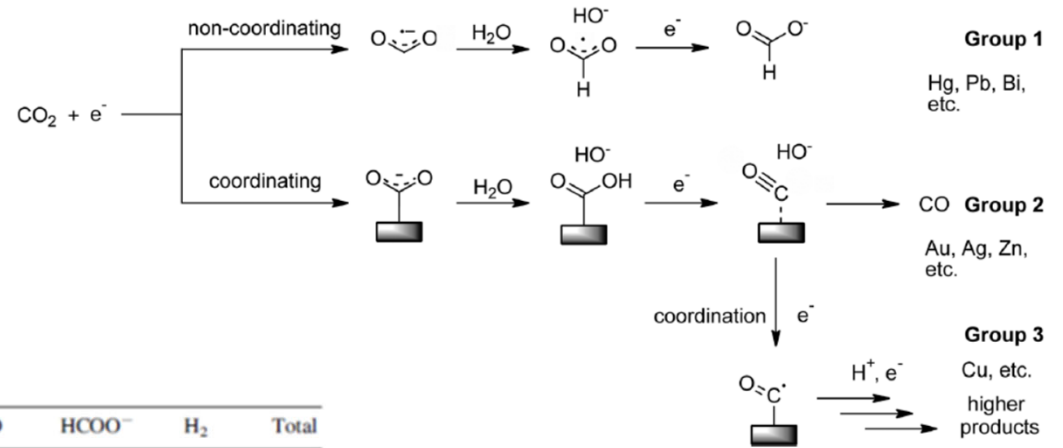
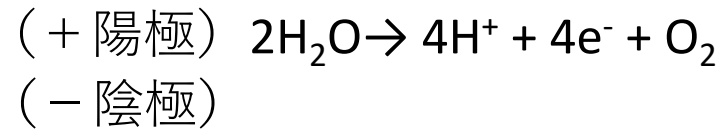


Table 1 Faradaic efficiencies (%) for various reduced products from the electrochemical reduction of CO_2 using several metal electrodes

Electrode	CH_4	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	CO	HCOO^-	H_2	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

J. Yano, et. al., “Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene”, *J. Appl. Electrochem.* 38, 1721 (2008).

A. Goeppert, et al., “Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop”, *Chem. Soc. Rev.* 43, 7995 (2014).

求められるもの

- 安全な電極の使用
- 高い生成物選択性

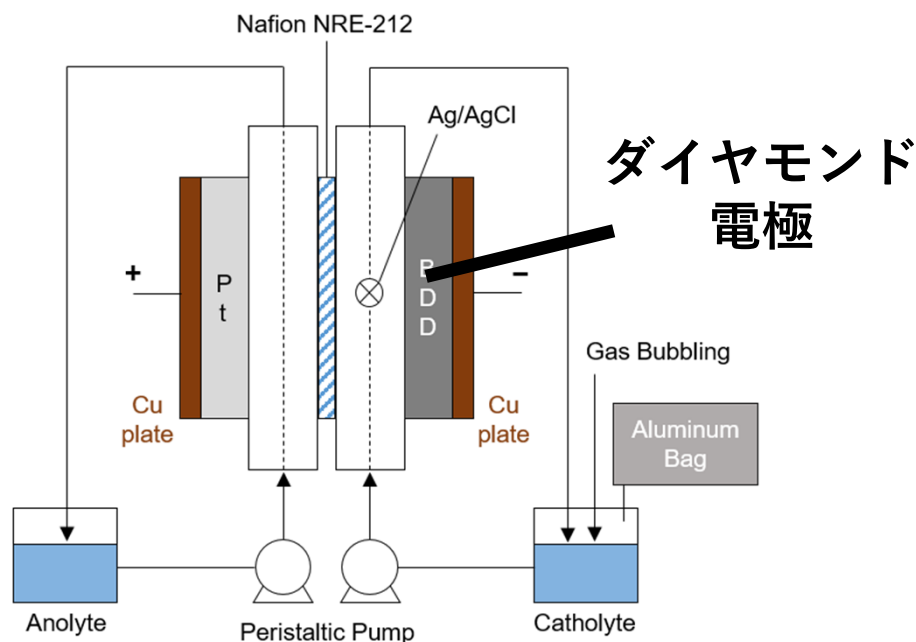
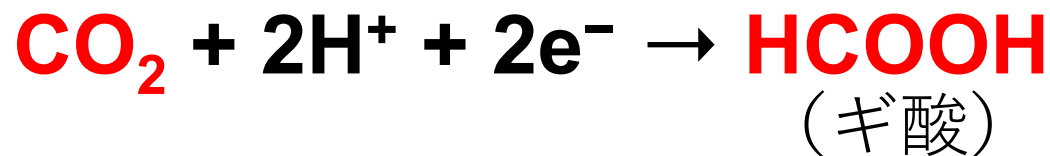
小型セル

(電極面積 4.9cm²) での

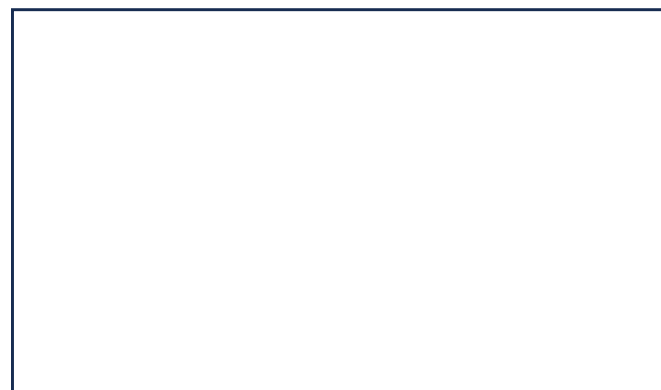
電解効率約100%のギ酸生成(2018年)



2.5cm



日経産業新聞2018年2月22日



慶大が技術開発

電極に人工ダイヤモンド活用

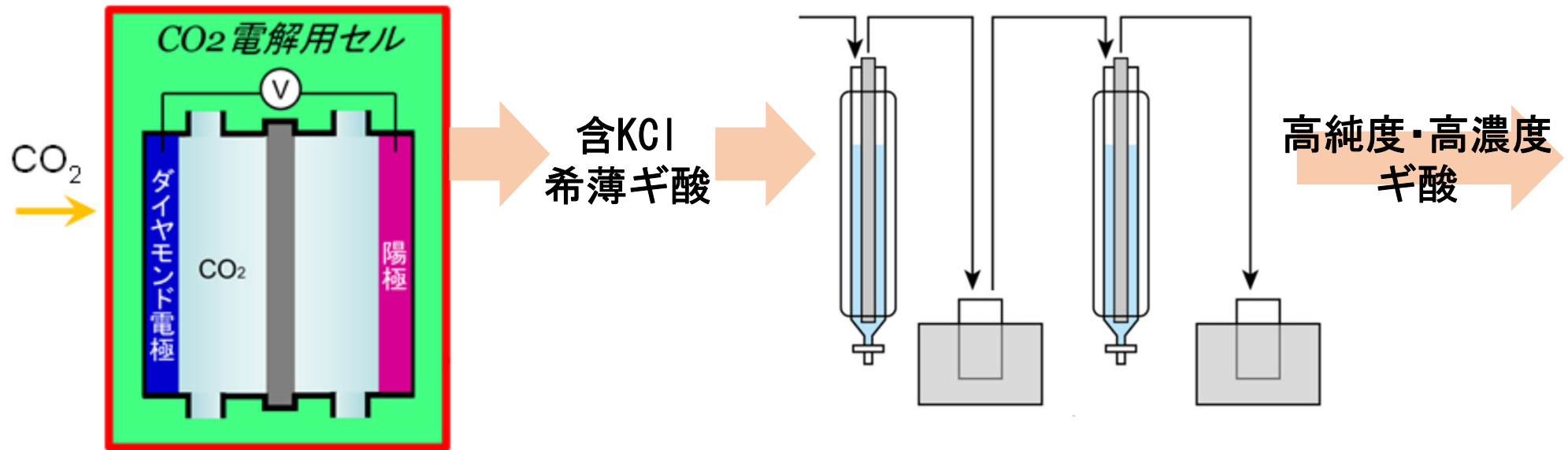
CO₂からギ酸
効率合成

流速 (mL min ⁻¹)	ファラデー 効率HCOOH (%)	ファラデー効 率 H ₂ (%)	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/cm²
Electrolyte: KCl

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

実用化に向けた検討



ダイヤモンド電極
CO₂電解
(慶應義塾大)

ギ酸分離回収システム
(東京理科大)

- 電極の大面積化
- 詳細なパラメータ理解

- 精製・濃縮方法の開発

電極の大面積化

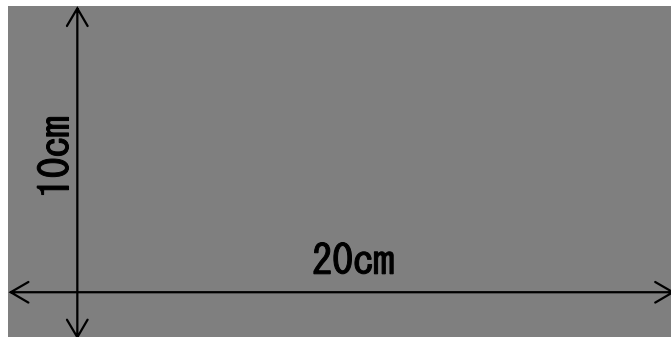
小型電極



2.5cm
電極面積 4.9cm²

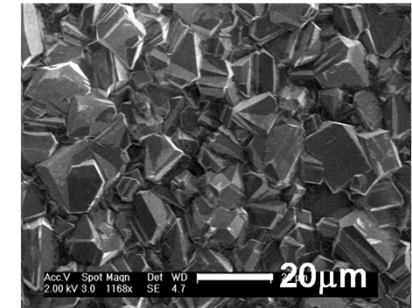
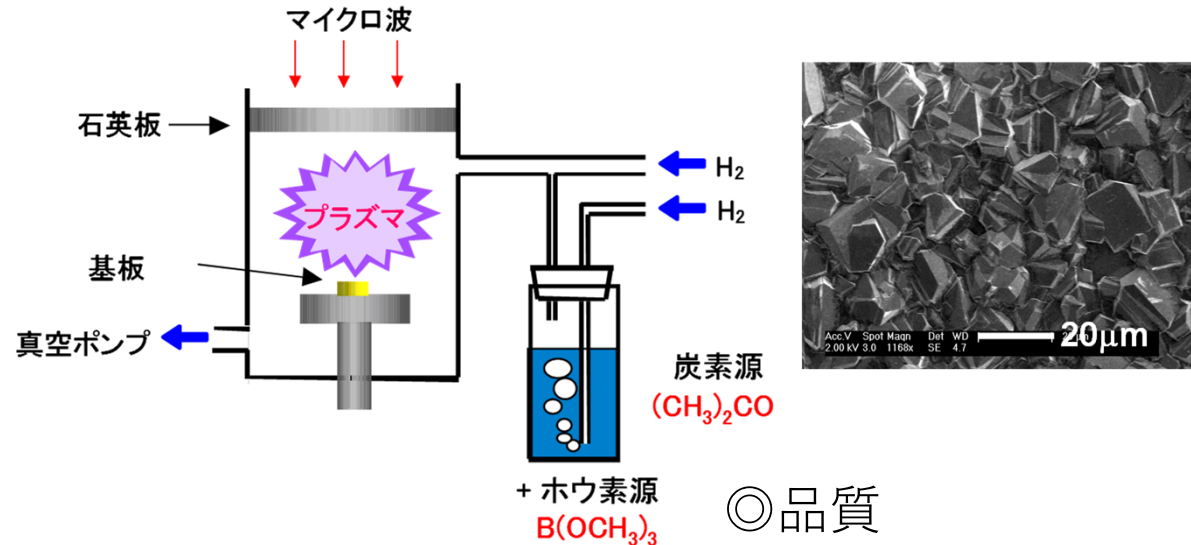


大型電極



電極面積 200cm²

マイクロ波プラズマCVD



- ◎品質
- ◎性能

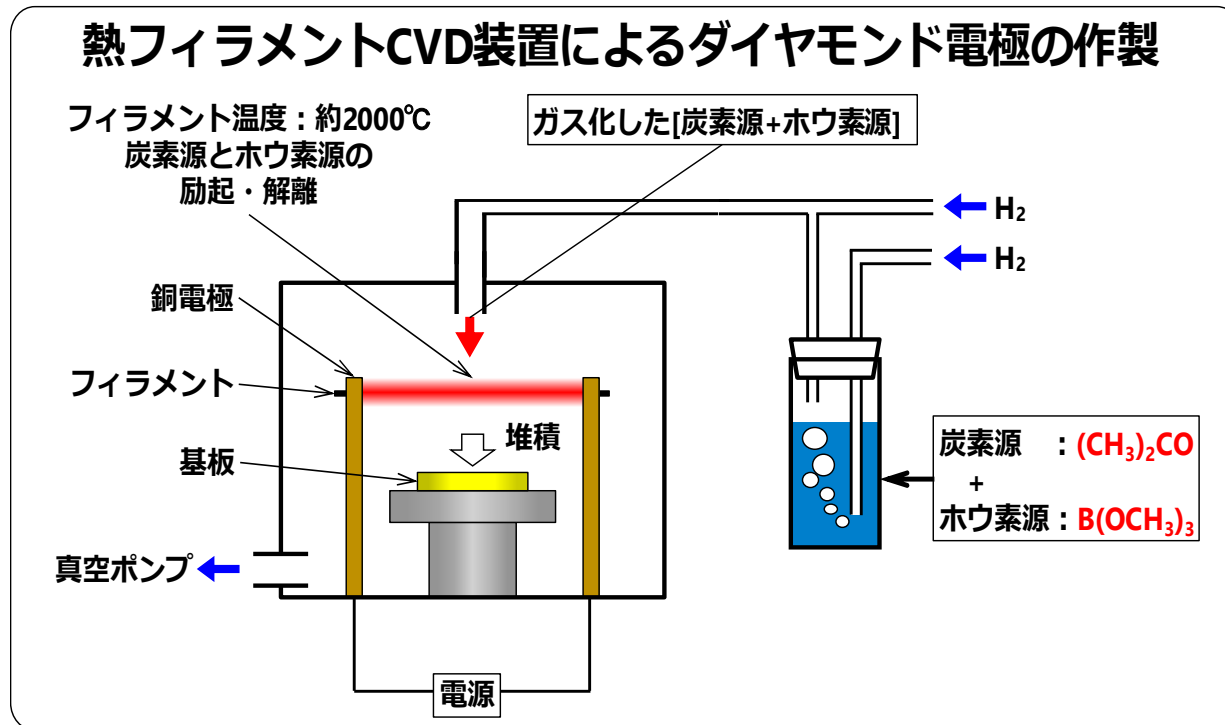
×大面積化
×製造コスト



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

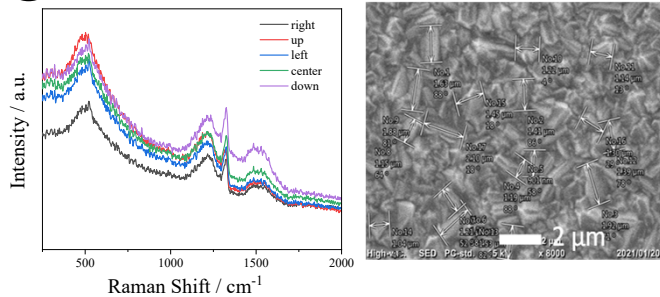
⑤ B-1

⑥ B-2

⑦ B-3

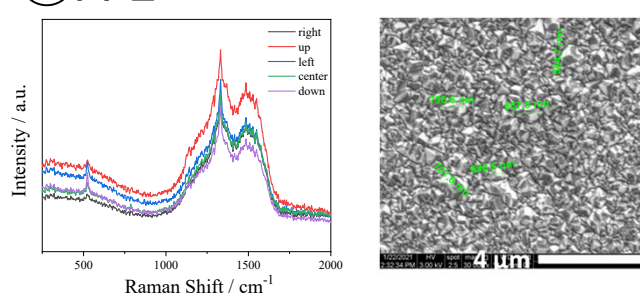
ラマンスペクトル
SEM (粒径観測)
GDOES (ホウ素濃度)
CO₂還元：ギ酸生成

①A-1



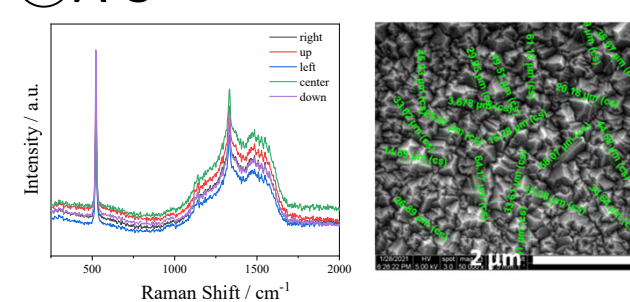
ホウ素濃度0.75 %
 粒径1.5 μm
 ギ酸生成67%

②A-2



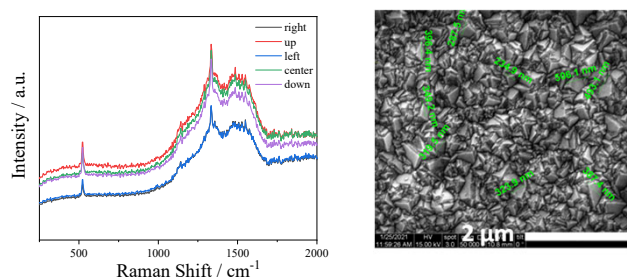
ホウ素濃度0.43 %
 粒径0.7 μm
 ギ酸生成71%

③A-3



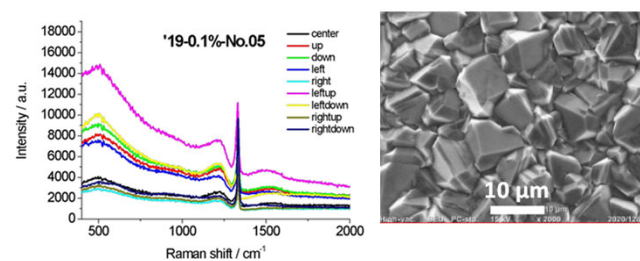
ホウ素濃度0.19 %
 粒径0.33 μm
 ギ酸生成73%

④A-4



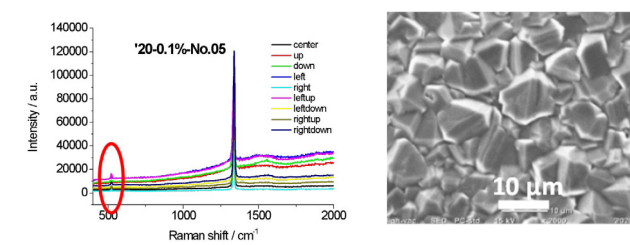
ホウ素濃度0.05 %
 粒径0.22 μm
 ギ酸生成27%

⑤B-1



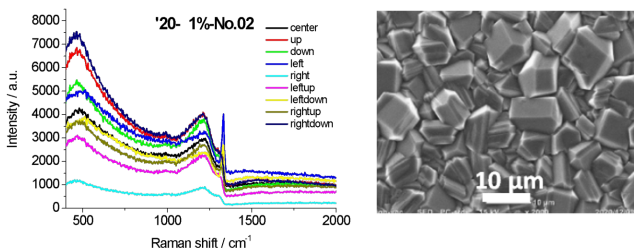
ホウ素濃度約0.5 %
 粒径11.4 μm
 ギ酸生成82%

⑥B-2



ホウ素濃度約0.1 %
 粒径11.3 μm
 ギ酸生成65%

⑦B-3

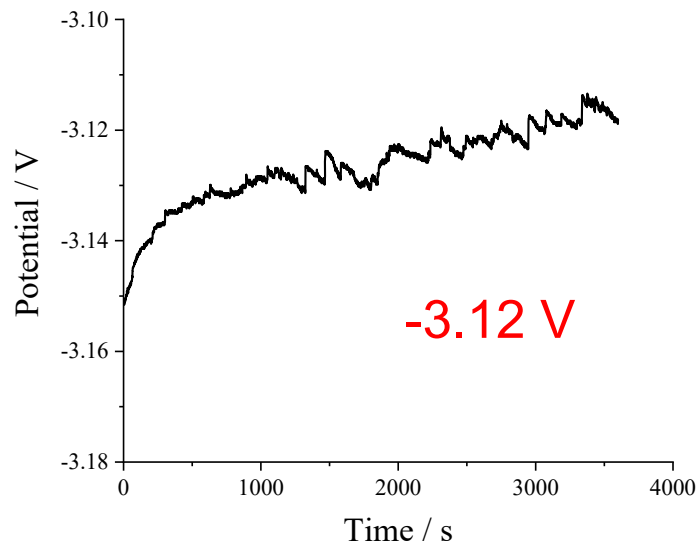


ホウ素濃度約1.0 %
 粒径11.3 μm
 ギ酸生成34%

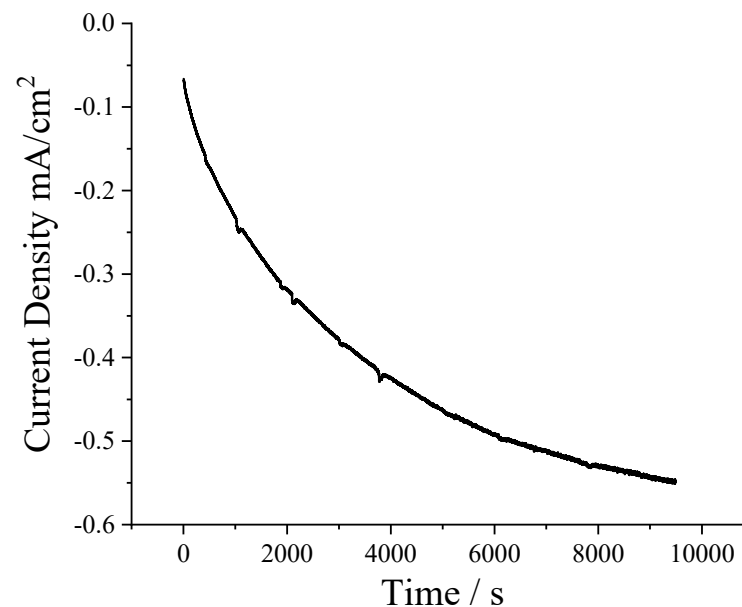
熱フィラメントCVDにおいても製造条件により
 定電流電解 (2mA/cm²) でギ酸高効率生成が可能

新しい有用な知見を発見

-2 mA/cm² 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 ₂ %	CO%
-2 mA/cm ²	27%	41%	1.4%
-2.6 V (vs. Ag/AgCl)	73%	26%	1.6%

最適な電位に設定することで高効率を達成！

詳細なパラメーター理解（間欠還元法）

小型セルのフロー

3-5 装置構成図1 【従来の実験】

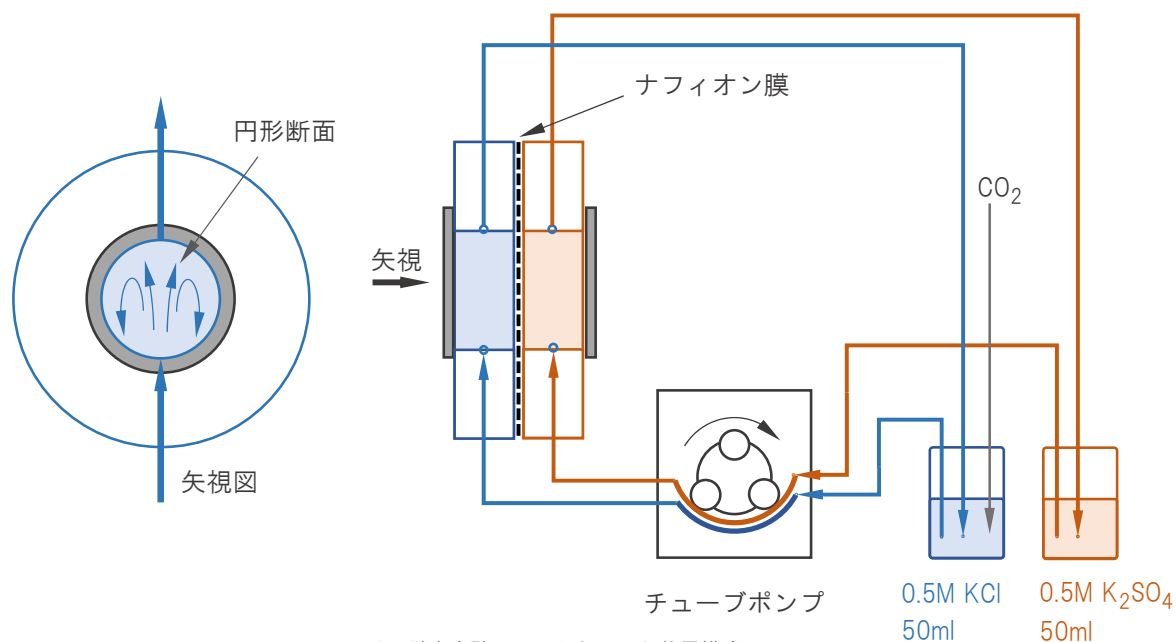


図3 従来実験に用いられていた装置構成

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

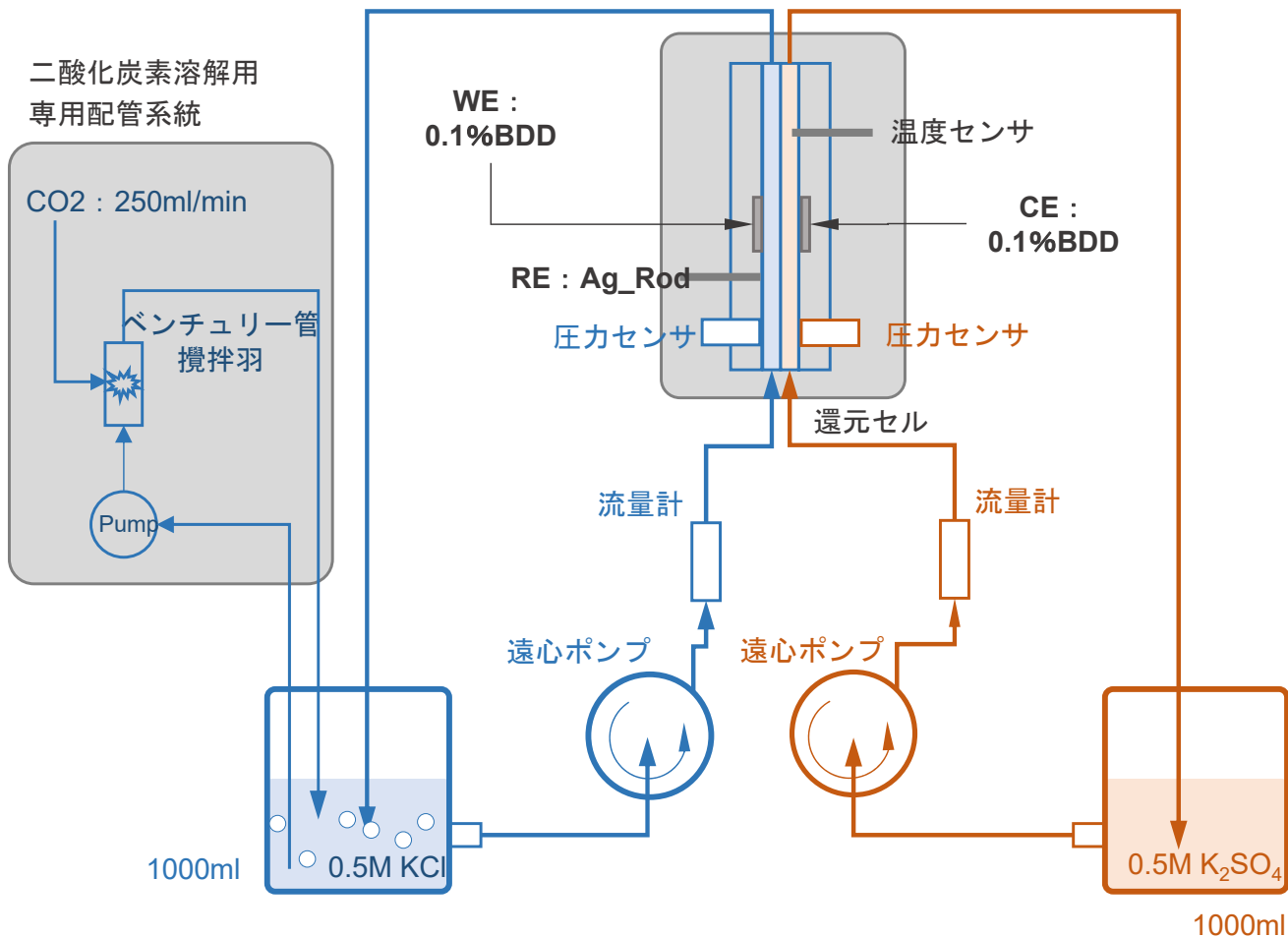


図4 大型化セルと遠心ポンプを組み合わせた装置構成

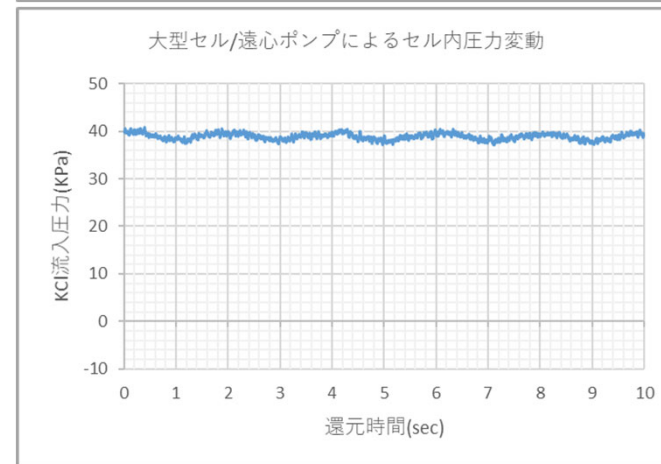
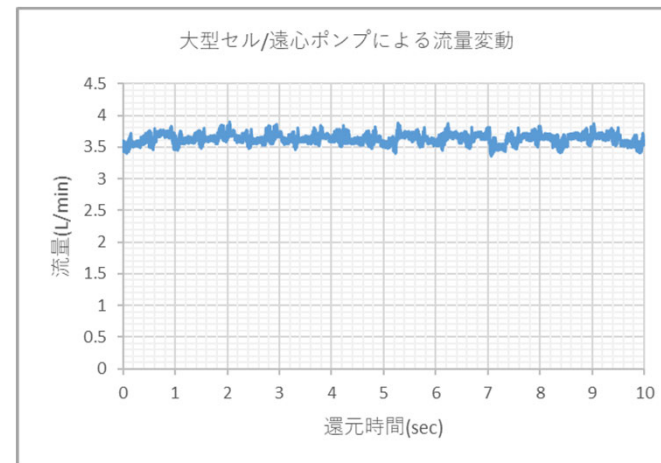


図6 大型セル/遠心ポンプを用いた際の
上段: 流量、下段: 溶液圧力

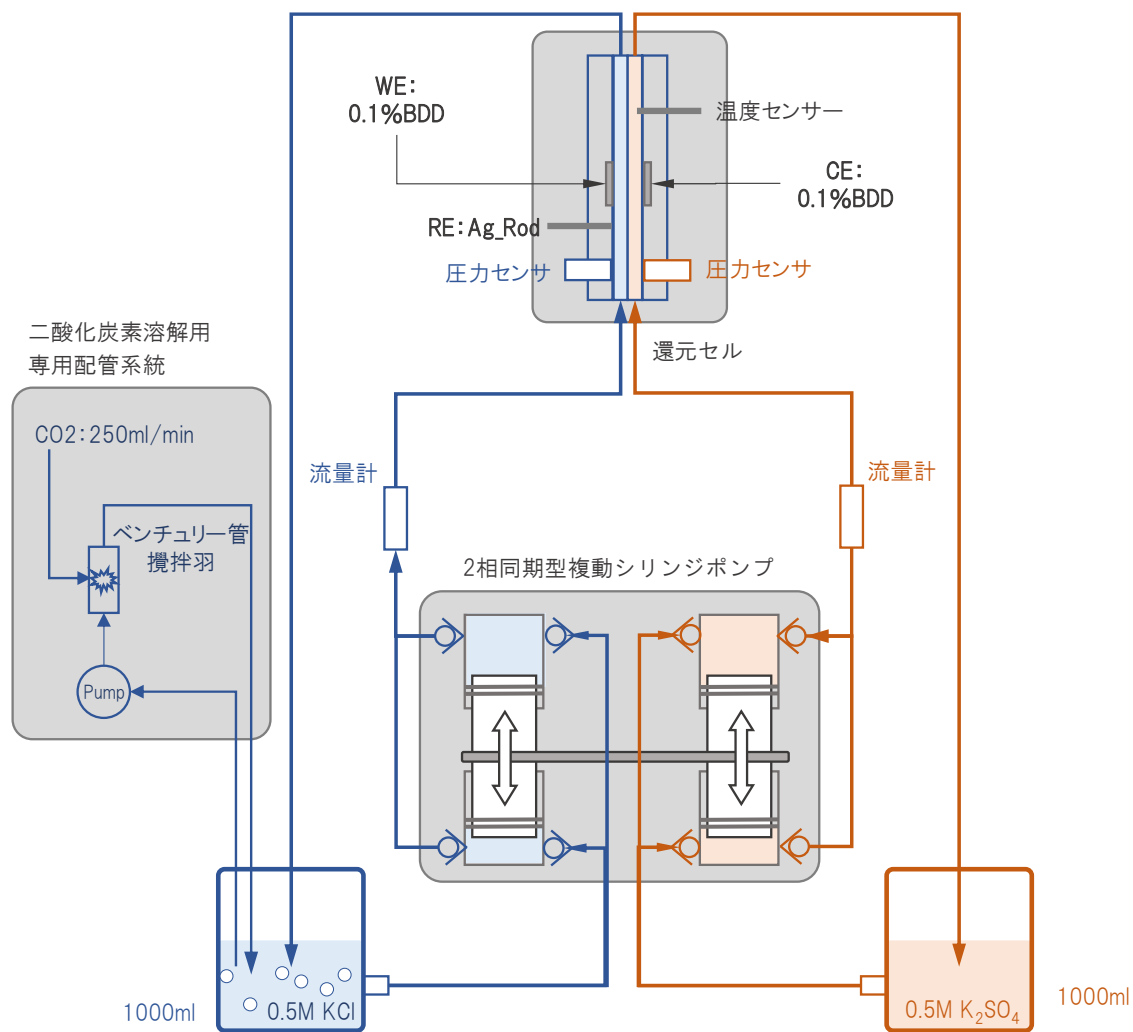


インペラ式遠心ポンプ

電解効率 は10%以下

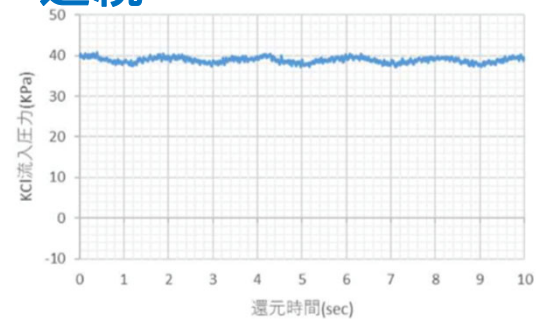
間欠流動用大型セル

間欠流動

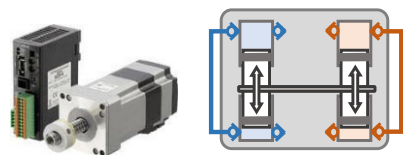
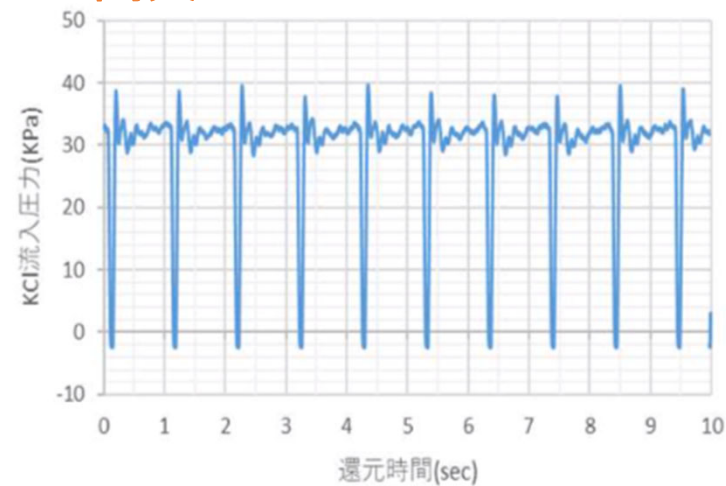


送液圧力

連続



間欠



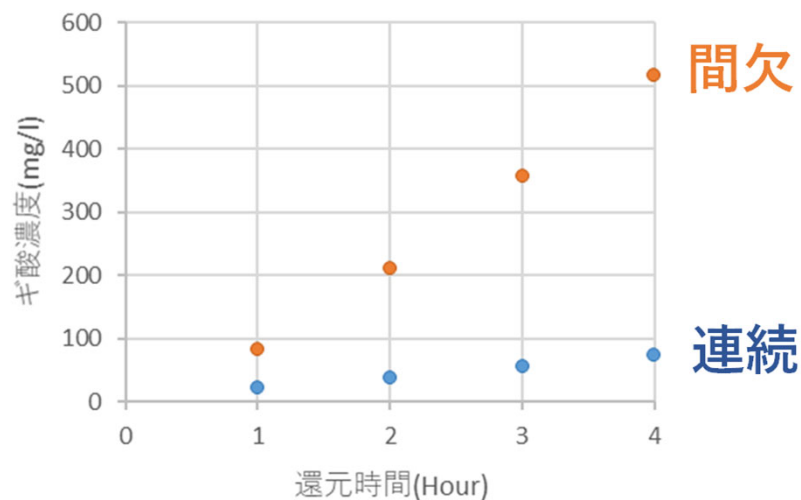
ステッピングモータ+シリンジ

連続 vs 間欠

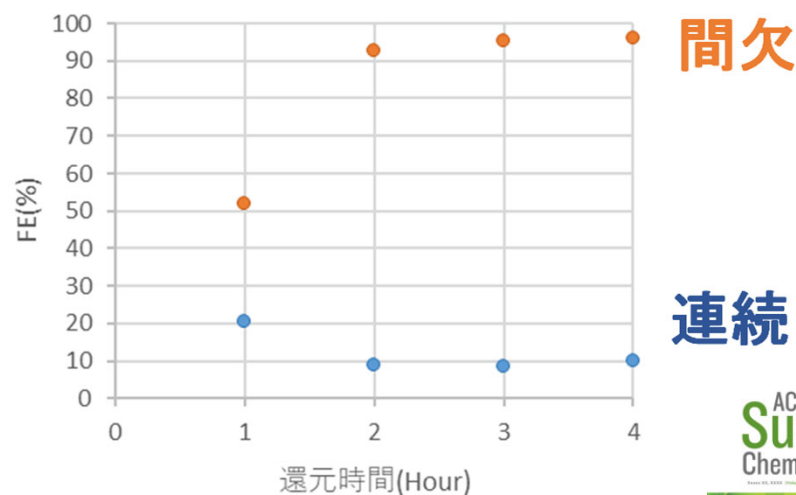
遠心ポンプ、間欠ポンプを用いた還元結果

		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



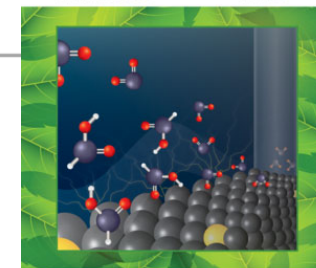
電解効率



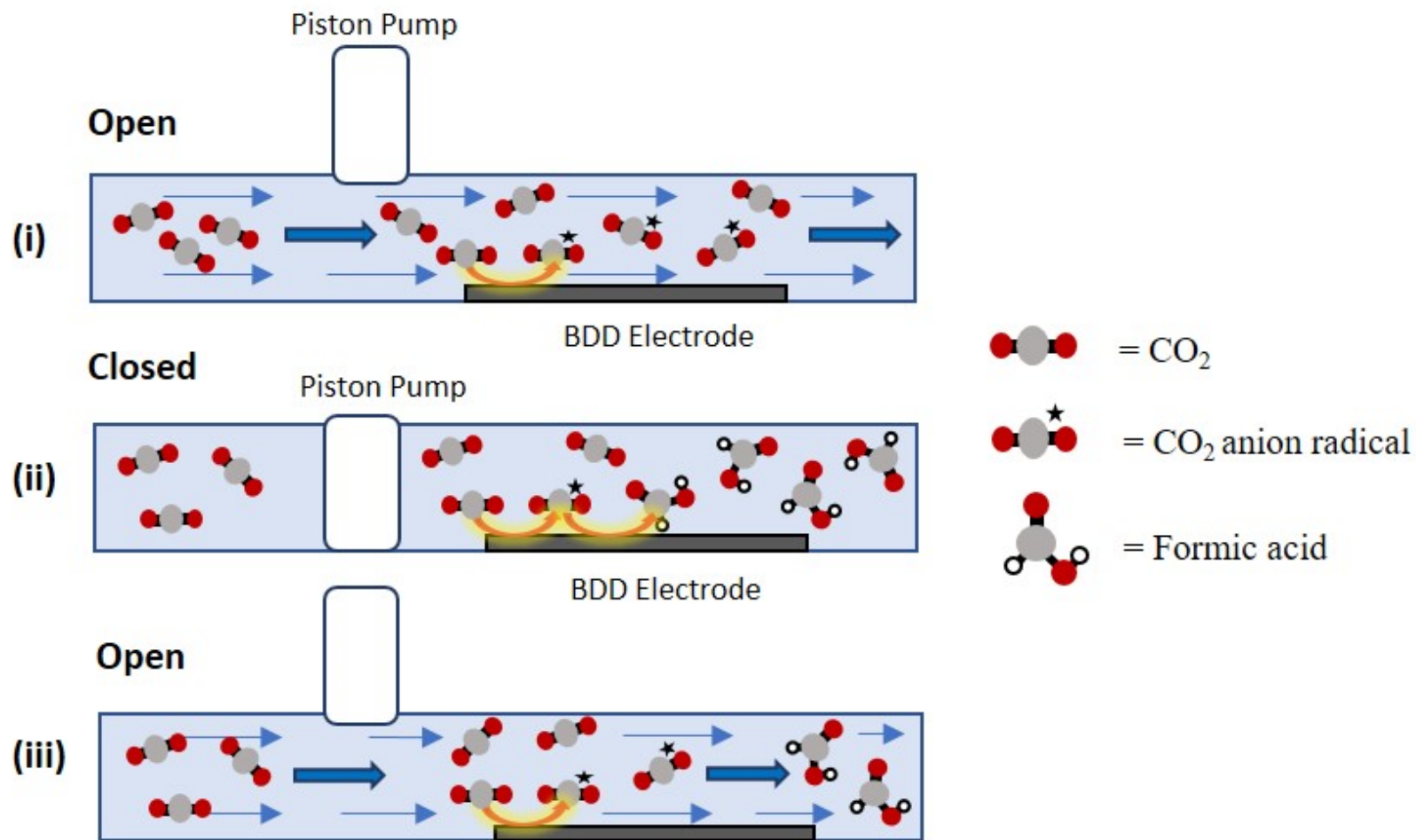
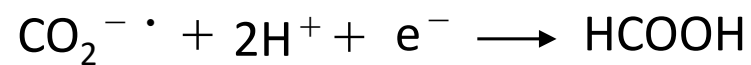
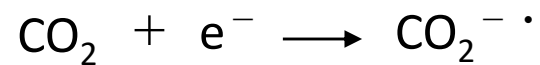
特願2020-115713

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

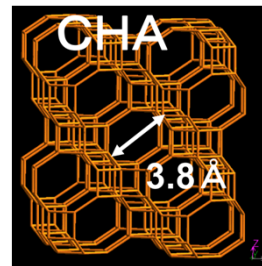
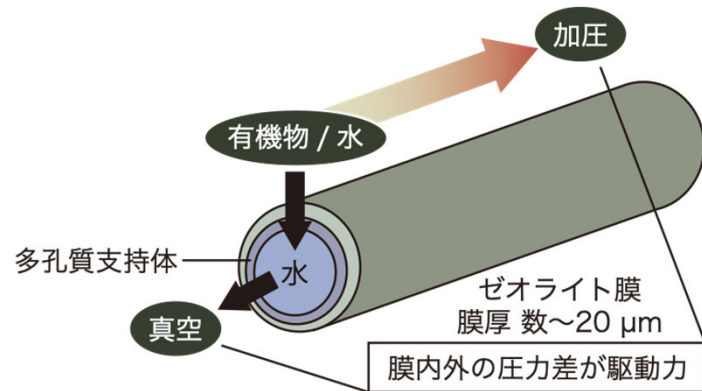
ACS
Sustainable
Chemistry & Engineering



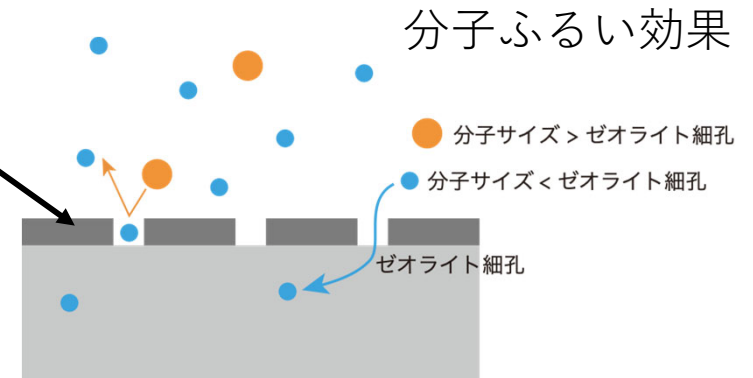
間欠還元法でのメカニズム



ギ酸分離・回収システムの開発



0.38 nm



水分子
(0.27 nm)

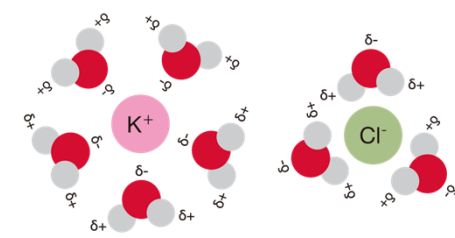


脱水・ギ酸濃縮

ギ酸分子
(0.40 nm)

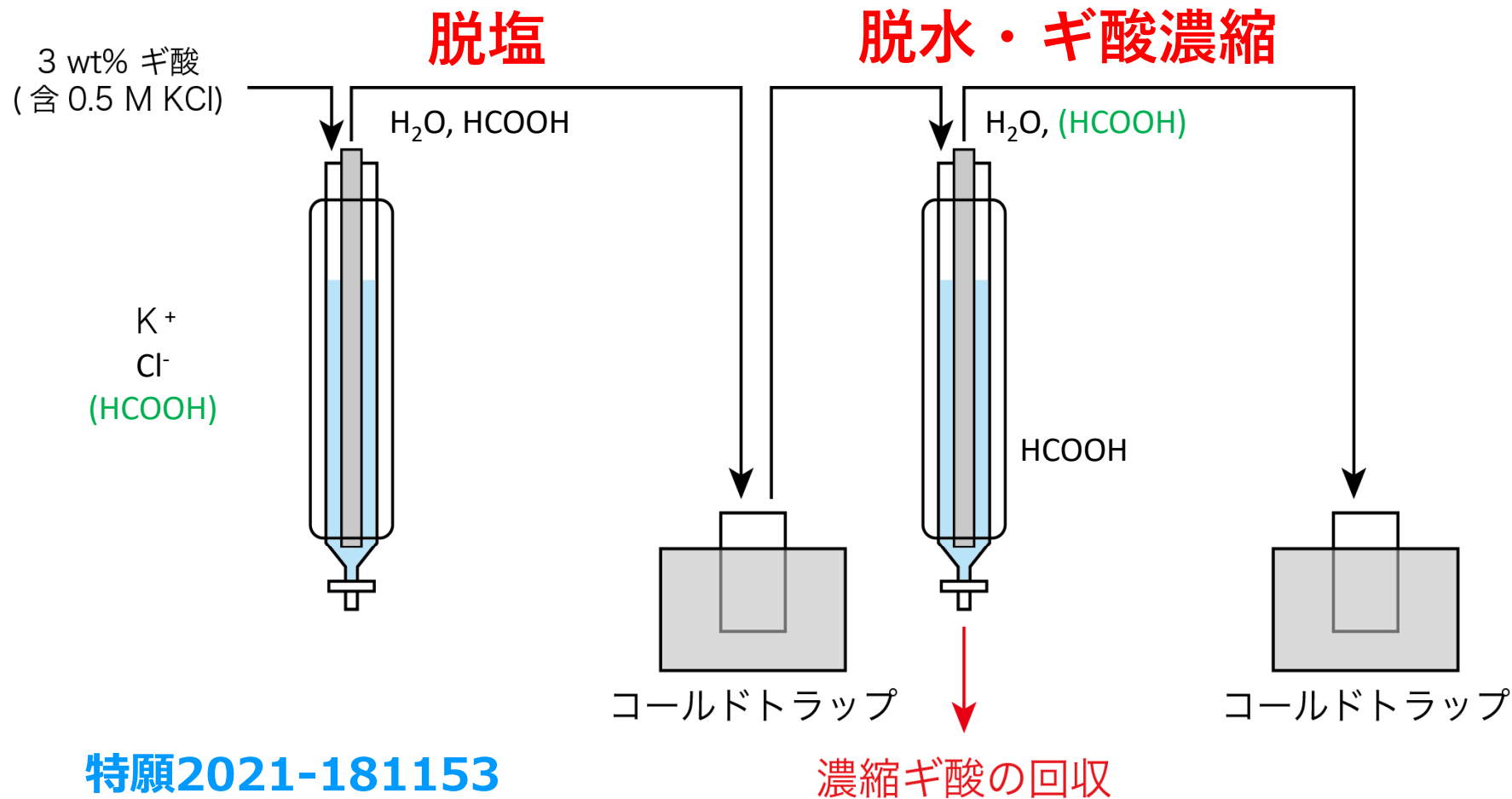


水和イオン
(0.66 nm)



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).

実用化： ダイヤモンド電極によるCO₂電解還元システムの構築

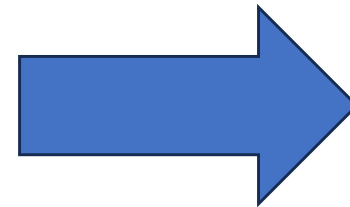
個々のラボでの検討（手動）



ダイヤモンド電極
CO₂電解
(慶應義塾大)

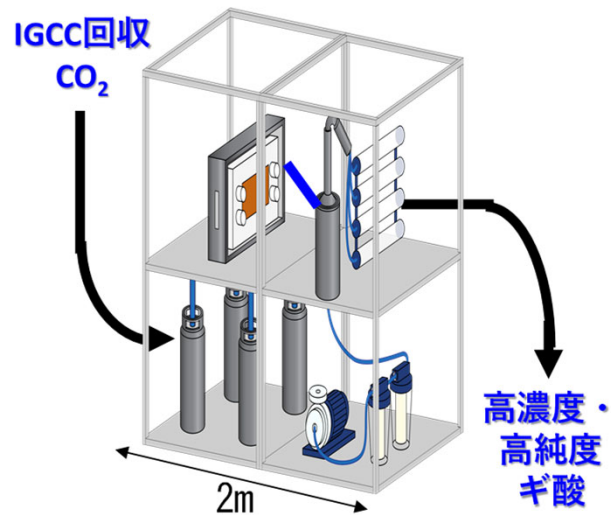


ギ酸分離回収システム
(東京理科大)



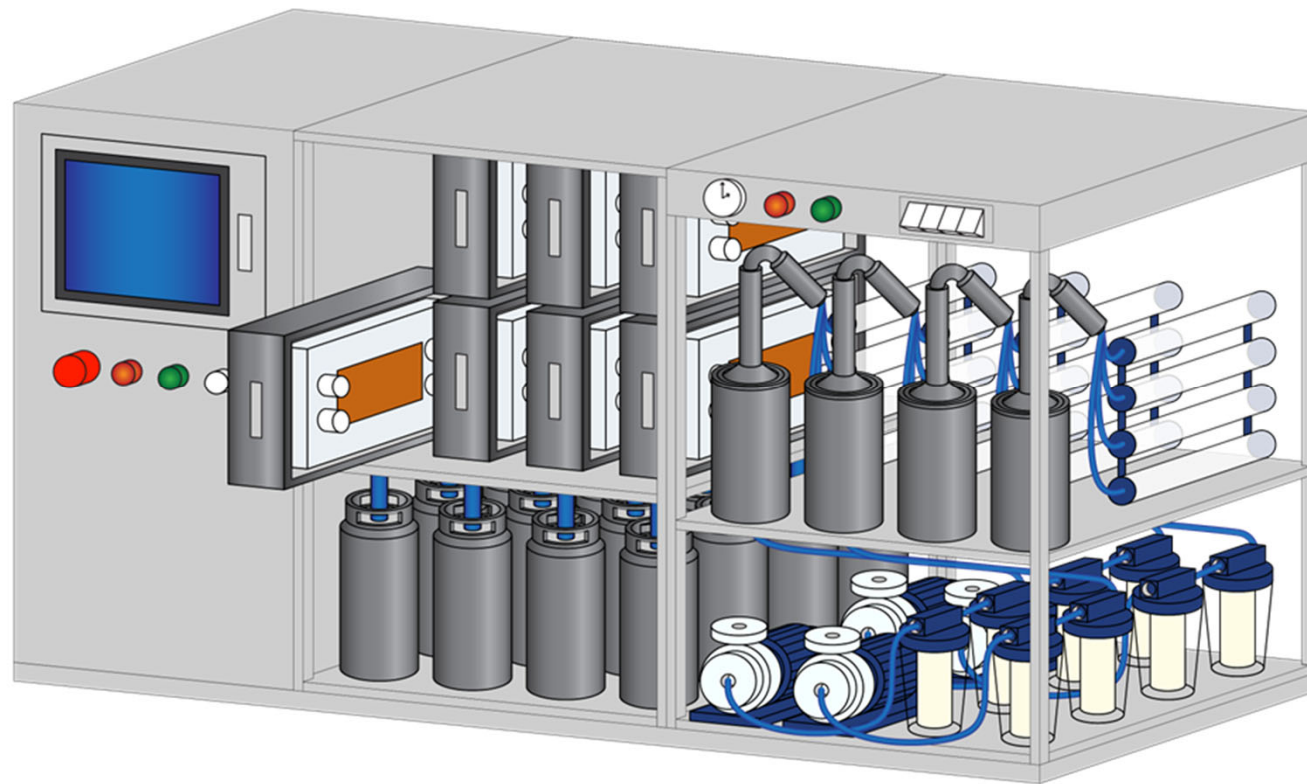
- 自動化
- 大型化
- ギ酸の用途

ラボスケール 電解・分離回収 連続運転システム



カーボンリサイクル実証研究拠点 (大崎上島)

ベンチスケール 電解・分離回収 連続運転システム



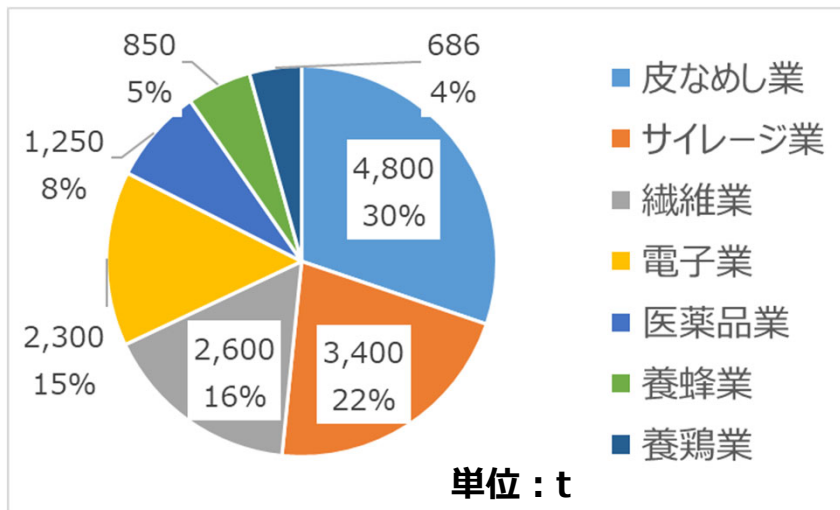
2024年3月1日 設置予定

カーボンリサイクル実証研究拠点（大崎上島）

製造したギ酸の利用促進に向けた市場開拓

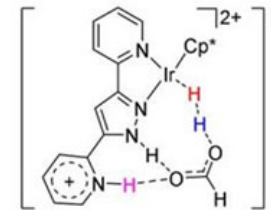
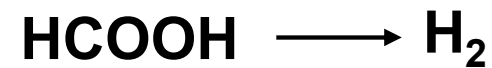
化学原料として

用途

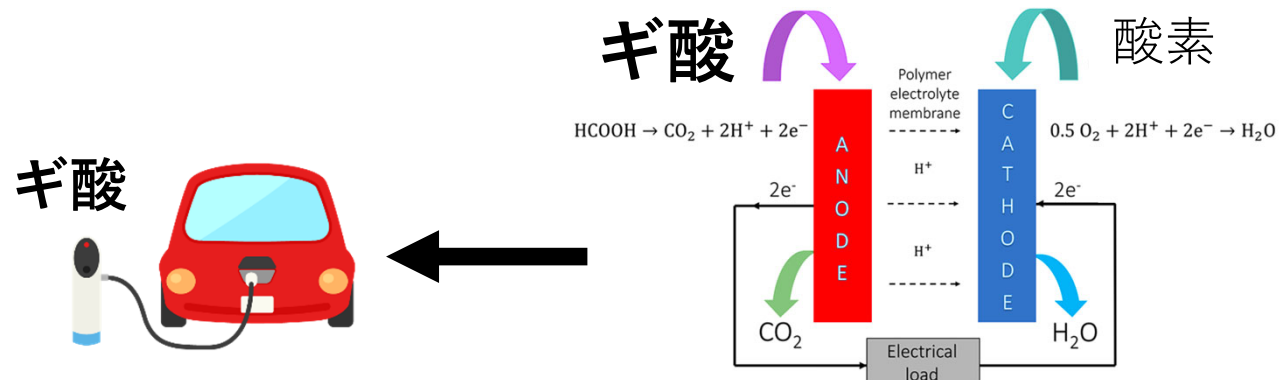


新市場開拓

水素エネルギーキャリアとして



ギ酸直接型燃料電池として



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积化、およびCO₂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引き出すことに成功した。
- 電解液の送液条件がCO₂還元・ギ酸生成に重要であり、連続送液に比べて間欠送液でギ酸の生成に有利であることが分かった。
- ダイヤモンド電極によるCO₂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。
- ラボスケールを作製し、CO₂還元によるギ酸生成を確認した。