

戦略的創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題

「ダイヤモンド電極の物質科学と応用展開」

研究開発終了報告書

研究代表者 氏名 栄長 泰明

プログラムマネージャー 氏名 塚原 信彦

1. 研究開発成果

1-1. 実施概要

ダイヤモンド電極は、高い耐久性を持ち、広い電位窓、小さな充電電流をはじめとした優れた電気化学特性をもつ電極材料として期待され、例えば「電気化学センサ」、「CO₂を原料とした有用物質生成」、「有機電解合成」、「オゾン水生成」、「水処理・汚水浄化」など、多方面の産業に有効利用することが可能である。本 ACCEL プログラムにおいては社会実装／産業化に向けて「電気化学センサ」と「CO₂を原料とした有用物質生成」の2分野に注力して、それらの基礎と応用展開に関して検討を進めるとともに、その他の分野における機能についても、製品化の実現ならびに、新規機能を見出すことに成果を挙げた。

以下、これまでの具体的な研究成果について簡単に述べる。

(1) 残留塩素濃度センサ

「電気化学センサ」として、次亜塩素酸水のモニタリングに注力している。次亜塩素酸水は食品添加物(殺菌料)として認可されており、O157をはじめとする様々な食中毒菌やノロウイルスなどの殺菌に高い効果があることから、食材や調理器具の洗浄殺菌などの用途で食品業界から大きな注目を集めている。さらに2017年10月には電解次亜塩素酸水生成装置が「JIS B8701」として制定され、次亜塩素酸水の市場がますます大きくなることが予想される。しかしながら確実に衛生管理を行っていくためには、「精度よく、リアルタイムで、簡単に」有効塩素濃度を測定する手段が求められており、このような要求に答えるべくダイヤモンド電極を用いた新規な有効塩素濃度測定方法を見出すとともに、測定原理についても新規な知見を得た。これらの知見をもとに、すでに関係企業と協力して量産へ向けて動き出しており、数年後の商品化が予定されている。

(2) 尿成分センサ

「電気化学センサ」として、自宅でも外出先でも手軽に尿検査ができる簡易尿酸センサーシステムの開発に注力している。医療機関における尿酸測定値とダイヤモンド電極による尿酸測定値に高い相関があることを実証し、簡易尿酸センサーシステムとしての実現可能性を示した。一般に白金等の金属電極を用いて尿酸の電気化学的測定を行う場合、アスコルビン酸などが妨害成分となって尿酸を測定することは困難である。しかしダイヤモンド電極を用いて電気化学的測定を行うと、尿酸とアスコルビン酸がお互いに妨害しあうことがなく、それぞれを高感度に測定することが可能となる。このような測定原理についての知見を尿酸測定に導入し、関係企業と協力して市場導入を進めている。

(3) 生体計測センサ

次世代の用途として期待される「生体計測センサ」による医療機器への展開に関しても、基礎的な顕著な成果を得た。代表例としては、愛情ホルモン・幸せホルモンと言われ、その生理挙動に注目が集まっている脳内物質「オキシトシン」の連続測定に成功した例、インフルエンザウイルスの超高感度測定に成功した例、内耳での物質動態と聴覚との関連をリアルタイムモニターできた例などがある。

(4) CO₂還元

本 ACCEL プログラム開始以前から、CO₂を塩水中またはメタノール中で、ダイヤモンド電極を用いて還元することによりホルムアルデヒドを生成できることを実証および報告してきたが、本プログラムにおいても「CO₂を原料とした有用物質生成」に注力することにより、基礎および応用の両面で大きな進展が得られた。例えば、高電位印加を行うことで高効率に「ギ酸」を生成することができるが、電解

質溶液、ダイヤモンド電極組成、反応セル等の最適化により、電解効率約 100%でのギ酸生成を達成するとともに、単位時間あたりの生成量も増大させることに成功した。さらに、電解質溶液を制御することにより「メタノール」や「一酸化炭素」を選択的に生成できることなど、電解条件による生成物制御という知見を見出した。「一酸化炭素」については現在最大 70%の電解効率を達成しているが、今後さらに条件最適化を行うことによって電解効率 100%へ増大させることができると考えられる。

以上のような成果をもとに、産業化に向け、量産で使用するようになるフローセルタイプの反応セル構造に関する検討をスタートすることができ、量産用反応セルに搭載するダイヤモンド電極の電気化学的再生方法に関する知見も得た。この技術を利用すれば反応セルを分解することなく電極表面を常に最新の状態に保つことができ、電極交換も不要になることからメンテナンスコストが激減する。

(5) 有機電解合成

有機合成、特に医薬品合成には、触媒としてパラジウムやクロム、白金などのレアメタルを使用する必要があり、レアメタルフリーな代替手法の開発が望まれている。そのような中、電気化学的に有機合成を行うことは、毒性の高い重金属や爆発の危険性のある酸化剤を用いずとも、電流・電位の調整だけで酸化・還元できる環境調和型有機反応として期待されている。しかし、使用される電極としては、結局主に白金やパラジウム、金などのレアメタルであり、完全にレアメタルフリーな有機反応ではないことや、反応効率が悪いなどの問題点があった。そこで、ダイヤモンド電極を用いて、メタノール中で電解を行ったところ、安価な原料であるイソオイゲノールをメトキシラジカルで酸化することで、抗炎症活性を有するリカリン A の一段階合成に成功した。この方法論を展開することにより、例えば、アルツハイマー症治療薬や生活習慣病改善につながる新しい薬剤の開発などに期待がもたれる。

(6) オゾン水生成

ダイヤモンド電極は、その特異性により、「オゾン発生」用の電極としても期待されており、本プログラム開始以前から研究開発を継続してきた。これについても電極の最適化を行うことにより、純水のみを原料として高効率にオゾン水生成を達成することに成功している。このような「ダイヤモンド電極によるオゾン生成技術」を利用した「オゾン水生成装置」が医療機器として製品化され、2017年から発売されている。

(7) 水処理・汚水浄化

特に「水処理用途」においては高電圧の印加や各種有機溶剤の分解などに起因する電極表面の破壊（腐食）が以前から報告されている。原因究明を進めた結果、有機物分解中の中間生成物として発生するメチルラジカルによって電極表面の電気的活性点（ホウ素、 sp^2 炭素）が選択的にアタックされることが腐食の発生原因であることが判明した。その対策を検討した結果、処理前の廃液の pH をコントロールすることによってメチルラジカルの影響を減少させることが可能となり、電極表面の破壊（腐食）を防止できることがわかった。

(8) ダイヤモンド電極の安定供給

ダイヤモンド電極を広くいろいろな産業に導入していくためには電極の大面积化も含めた安定供給体制の構築が必須である。そのため電極製造専門企業との協力を密にして、生産体制強化と電極特性向上に向けた活動も継続して行っている。

(9) その他

ダイヤモンド電極界面近傍における反応機構の直接解明のため、ダイヤモンド電極の表面官能基の変

化や化学反応中に生じる化学種を、化学反応が生じているその場で検出可能となる全反射赤外分光法を開発した。この手法を用いることにより一般的な XPS 測定では分析困難な化学種が直接検出可能となった。例えば、CO₂還元反応におけるその場観測により、その中間体の観測にも成功し、反応メカニズムに関する詳細な知見を得た。

また、電解反応については、ダイヤモンド電極とフローリアクターを組み合わせることにより、尿素の電解分解等にも展開している。高効率、高耐久性の電解合成システムの開発に期待が持たれる。

2. 社会実装／実用化に向けた取組

2-1. 実施概要

本 ACCEL プログラムの推進によって得られた研究成果をもとに、以下に示す各領域で社会実装を進めている。

(1) 残留塩素濃度センサ

「精度よく、リアルタイムで、簡単に」有効塩素濃度を測定する手段が市場から求められており、このような要求に答えるべくダイヤモンド電極を用いた新規な有効塩素濃度測定方法を見出して製品化を目指して開発を進めてきたが、2018年8月29日に慶應義塾大学・機能水研究振興財団・堀場アドバンステクノ・科学技術振興機構の連名で、「ダイヤモンド電極を用いた有効塩素濃度センサを開発」と題して試作センサのプレスリリースを行った。また、同年8月30日～31日に開催された JST フェアにおいて、さらに同年11月17日～18日には日本機能水学会において、試作センサの技術発表・実機の展示・動作デモを行ったところ、関連各社から多数の引き合いがありその反響は大きかった。堀場アドバンステクノ社において2020年の商品化を目指している（2018/9/6、日経産業新聞）。

(2) 尿成分センサ

自宅でも外出先でも手軽に尿検査ができる簡易尿酸センサーシステムとしての商品化を進めており、2019年度中のサンプル出荷を目指している。共同研究を進めている下記企業の HP において製品概要が公開されている。

・株式会社ファーストスクリーニング (<http://first-screening.com>)

(3) CO₂還元

本 ACCEL プログラムで得られた成果である電解効率約100%で「CO₂」から「ギ酸」を生成する技術を用い、余剰電力の有効活用法として東北電力社と技術開発を進めてきた（2018/6/17、日本経済新聞）。

また「世界経済フォーラム年次総会」（2019年1月23日）における安倍晋三首相のスピーチ「今後もお残る二酸化炭素の排出は、空気中にある CO₂を取り除くことによって、差引き帳尻が合うようにしないとイケないというのです。・・・(中略)・・・一番優れた、しかも最も手に入れやすい、多くの用途に適した資源になるかもしれません。・・・(中略)・・・今こそ CCU を、つまり炭素吸着に加え、その活用を考えるとときののです。」

（首相官邸 HP より：https://www.kantei.go.jp/jp/98_abe/statement/2019/0123wef.html）をはじめとして、CO₂の有効利用に関する研究開発が急務となっている。すなわち、本プログラムによって得られた CO₂還元の成果は、余剰電力の有効活用から、資源としての CO₂の有効利用まで展開可能な技術として利用できる。

(4) オゾン水生成

ダイヤモンド電極は、純水のみを原料としてオゾンを高効率に生成することができる特異性を持った電極である。本 ACCEL プログラム開始以前から進めてきた共同研究の成果を利用したオゾン水生成装置が医療機器として製品化され、2017 年から発売されている。

・日科ミクロン株式会社 種別：機械器具 04 医療用殺菌水装置、製品名：HANDLEX

さらにダイヤモンド電極はオゾン水生成だけではなくオゾン濃度の高感度測定も可能である。一般的に使用されるオゾン濃度センサにはいろいろな測定方式があるが、高価・可搬性に乏しい・試薬が必要・メンテナンスが複雑など、それぞれの方式に課題が残されている。ダイヤモンド電極を使ったオゾン濃度センサは上記の課題を解決できる可能性が高く、商品化を目指して評価を進めている。