

紫外線照射による二酸化炭素の光還元と光触媒還元

Photolytic and photocatalytic reduction of CO₂

under UV light irradiation

○栗山晴男 (H. Kuriyama)¹⁾、寺島千晶²⁾、P. Sudhagar²⁾、池北雅彦²⁾、中田一弥²⁾芹澤和泉¹⁾、藤嶋昭²⁾株式会社オーク製作所¹⁾、東京理科大学²⁾

【緒言】

光触媒作用による二酸化炭素の固定化については、光触媒材料に光を当てることで二酸化炭素と水からメタノールなどの化学エネルギーへ変換できる¹⁾。しかし、極端な活性の低さや光腐食による材料安定性の問題から、光触媒による人工光合成技術の実用化には至っていない。そこで我々は人工ダイヤモンドに注目した。1979年にNature誌で報告されているように、バンドギャップの大きな、そして伝導体位置の高い材料を用いると、二酸化炭素が効率よく還元できることがわかっている¹⁾。ダイヤモンドはバンドギャップエネルギー5.5eVのワイドバンドギャップ半導体でありその伝導帯下端は真空準位よりわずかに高い位置にあるため、二酸化炭素のような安定な小分子であっても容易に還元することが期待できる。さらに、ダイヤモンドの構成元素はCのみで、ありふれた元素であり、この材料が工業的価値を持てば元素戦略上非常に有利となる。また、光触媒として広く知られている二酸化チタンを励起させるには、波長365nmに強い強度を持つ高圧水銀灯がよく用いられるが、ダイヤモンドを光触媒として作用させるには不十分である。そこで、さらに短波長の紫外線を効率よく照射できるエキシマランプの使用を試みた。本稿では、エキシマランプから照射される高エネルギーの紫外線をダイヤモンドに照射することで、二酸化炭素の還元触媒として働くことを検証した結果を報告する。

【実験方法】

一次粒子径20nmのダイヤモンド粒子を水中に分散させ、そこに二酸化炭素を十分溶解した後、発光長30mmのエキシマランプから放射される紫外線を照射した。図1に示すようにエキシマランプは単一波長に近い紫外線を放射することができ、封入するガス種によって波長特性が決まる。二酸化炭素還元に適した波長を検証するため、波長172nm、222nm、308nmに輝線を持つ3種のエキシマランプを使用して実験を行った。

また、発光長200mm、波長222nmのエキシマランプを用い、反応槽を大きくして紫外線を照射した。ここでは、水温を変化させ、一酸化炭素生成量に対する水温特性の検証を行った。

実験系は液相、気相を密閉したものを用い、気相に溜まったガスを採取し、ガスクロマトグラフィで評価した。

【結果・考察】

主な生成物は一酸化炭素であり、3種の波長を比較した結果、図2に示すように波長222nmの紫外

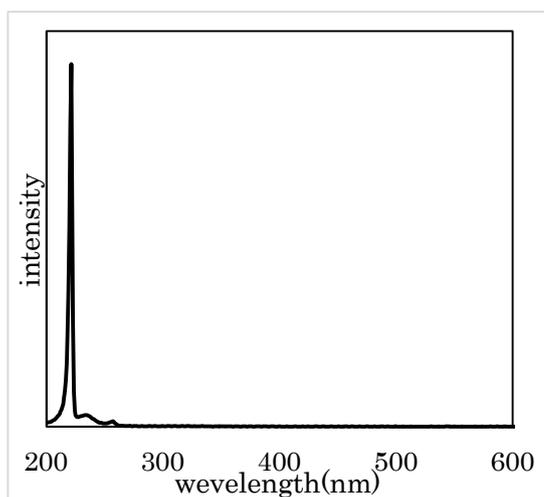


図1 波長222nmエキシマランプの発光スペクトル

線照射が高い活性を示した。波長 308 nm の紫外線エネルギーではダイヤモンドを励起させるには不十分であり、波長 172 nm の紫外線は水にほとんど吸収されてダイヤモンドに作用しなかったと考えられる。

さらに、CO の由来を検証するため、ダイヤモンド触媒を含まない系と二酸化炭素を溶解させていない系において同様の実験を試みた。光源を 222 nm として比較検証したところ、ともに CO 生成量は低い結果となった。これは紫外線によるダイヤモンドの酸化及び二酸化炭素の還元があるものの、その寄与は少なく、ダイヤモンドが光触媒として機能し、二酸化炭素を還元したことを示していた。

また、水温特性の検証では、図 3 に示すように、水温上昇に伴い活性が大幅に増加する結果となった。これは、光触媒還元と合わせて光還元も水温の上昇に伴い促進されるためと考えられる。

【結論】

ダイヤモンドのバンドギャップよりも高い紫外線エネルギー5.6eVの波長222nmの紫外線を的確に照射することにより、高い光触媒活性が得られ、溶存二酸化炭素を一酸化炭素に還元することができた。この結果はダイヤモンドが二酸化炭素還元触媒として機能することを示唆していた。

また、水温上昇により二酸化炭素の光触媒還元及び光還元の活性が高くなる結果を得た。光還元を伴う短波長の紫外線を照射する際には、温度条件が重要な因子となる。

【参考文献】

- 1) T.Inoue, A.Fujishima, S.Konishi and K.Honda, *Nature* **277** (1979) 637.

連絡先

栗山 晴男 株式会社オーク製作所
〒391-0011 長野県茅野市玉川 4896
TEL 0266-73-8340 FAX 0266-73-8344
e-mail h-kuriyama@orc.co.jp

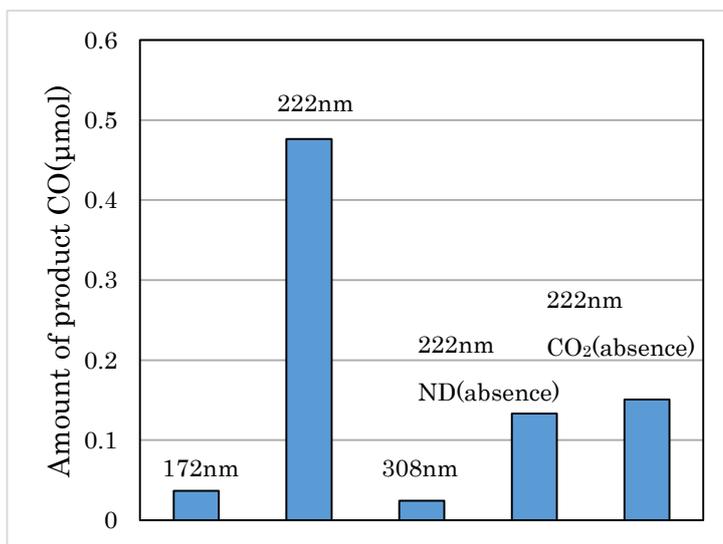


図 2 ダイヤモンド光触媒による CO₂ 還元における CO 生成量 紫外線波長特性

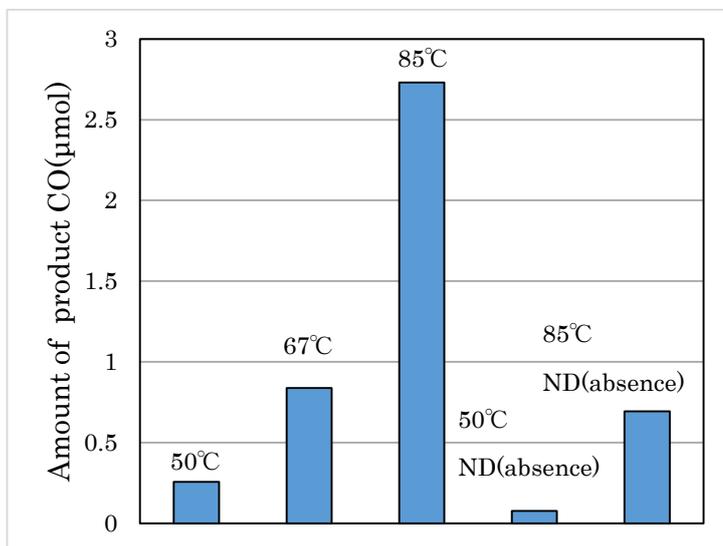


図 3 ダイヤモンド光触媒による CO₂ 還元における CO 生成量 水温特性