

## 紫外線照射による二酸化炭素の光電解還元

Photoelectrolytic reduction of CO<sub>2</sub>

## under UV light irradiation

○栗山晴男 (H. Kuriyama)<sup>1)</sup>、寺島千晶<sup>2)</sup>、R. Nitish<sup>2)</sup>、平野裕衣里<sup>2)</sup>、池北雅彦<sup>2)</sup>、中田一弥<sup>2)</sup>芹澤和泉<sup>1)</sup>、藤嶋昭<sup>2)</sup>株式会社オーク製作所<sup>1)</sup>、東京理科大学<sup>2)</sup>

## 【緒言】

電解還元による二酸化炭素の固定化については、ボロンドープダイヤモンド (BDD) を作用極として二酸化炭素と水からホルムアルデヒドやギ酸へ変換できることが報告されている<sup>1)</sup>。一方、ダイヤモンドはバンドギャップエネルギー5.5 eV 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、光触媒として作用させることで二酸化炭素のような安定な小分子であっても還元することが期待できる。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、そして伝導帯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<sup>2)</sup>。そこで我々は、BDDが光励起された状態で電圧を印加することで、二酸化炭素から一酸化炭素への変換を試みた。還元生成物を気体として回収できれば、水や塩との分離が不要となり、より低コストでの実用化が期待できる。今回、ワイドバンドギャップのBDDを励起させるため、短波長の紫外線を効率よく照射できるエキシマランプを使用した。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BDDに照射し、二酸化炭素の光電解還元を検証した結果を報告する。

## 【実験方法】

ホウ素 1000 ppm をドープした BDD を作用極、白金を対極、Ag/AgCl を参照極として、0.1 M 硫酸ナトリウム溶液に二酸化炭素を十分溶解した後、エキシマランプから放射される波長 222 nm の紫外線を照射し、-1.8 V の電圧を印加した。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。

印加電圧は、サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定により二酸化炭素由来のピークが見られた-1.8 V で実験を行った。

実験系は、酸化槽と還元槽をナフィオン膜で分離し、液相、気相を密閉して、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。

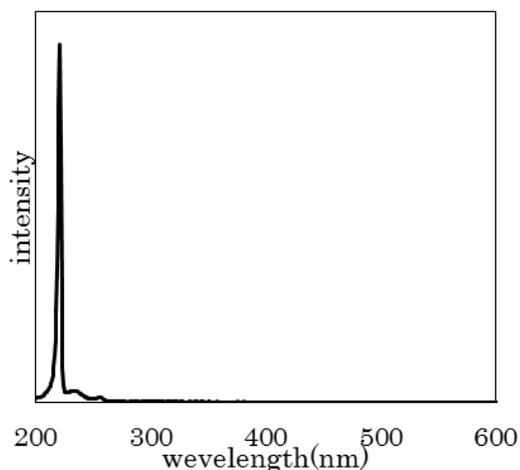


図 1 波長 222 nm エキシマランプの発光スペクトル

## 【結果・考察】

図 2 に示すように電圧の印加と同時に UV222 nm を照射することで、一酸化炭素が生成されることが確認された。電圧のみを印加した場合には一酸化炭素を検出できず、UV 照射の効果により一酸化炭素が生成したと見られる。

また、図3に示すように、光電解反応前後のCV曲線を比較すると、反応3時間後の電流値が増加するとともに、ピーク位置が低電位側にシフトしている。さらに、図4に示した光電解反応中の還元電流の推移は、時間経過とともに増加している。還元電流の増加については、同時に水分解に伴う水素生成も確認されているため、単純に二酸化炭素還元反応が促進されたとは言えない。しかし、反応後のCV曲線の二酸化炭素由来のピークがシフトしており、UV照射に伴い液中の溶解物質が変化し、二酸化炭素の反応系に影響を与えたと推測される。

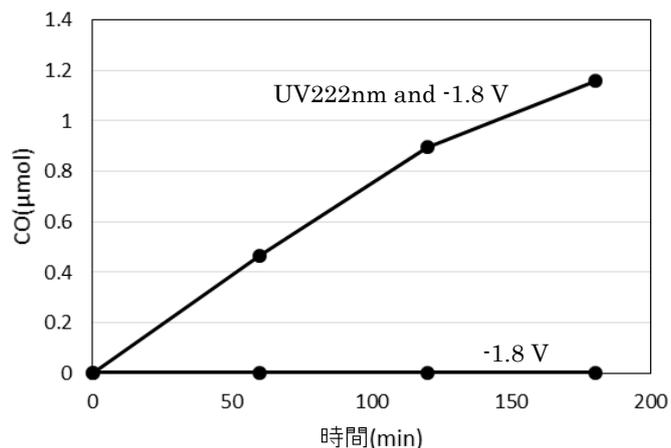


図2 光電解還元によるCO<sub>2</sub>還元におけるCO生成量

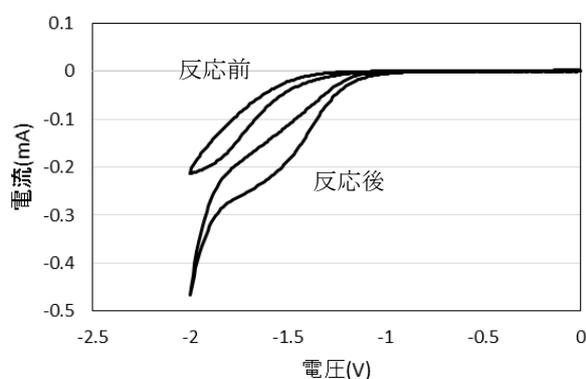


図3 光電解反応前後のCV曲線

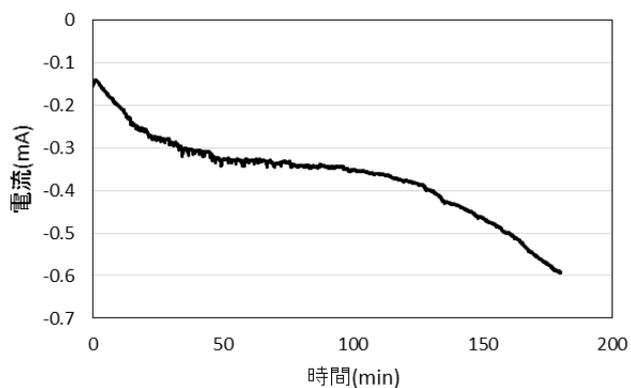


図4 光電解反応中の電流変化

#### 【結論】

エキシマランプから照射される波長 222 nm の紫外線を BDD に照射し、-1.8 V の電圧印加により一酸化炭素が生成されることが確認された。

また、電気化学測定の結果から、一酸化炭素の生成は BDD の光励起のみではなく、液中の溶解物質の変化も起因している可能性が示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) K.Nakata *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**,871-874(2014).
- 2) 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