

ダイヤモンド半導体を用いた二酸化炭素の光電気化学的還元

Photoelectrochemical Reduction of CO₂ on Diamond Semiconductor

○平野裕衣里 (Y. Hirano)¹⁾、栗山晴男²⁾、Nitish Roy³⁾、寺島千晶³⁾、中田一弥¹⁾³⁾、勝又健一³⁾、
近藤剛史¹⁾³⁾、湯浅真¹⁾³⁾、藤嶋昭³⁾

東理大理工¹⁾、株式会社オーク製作所²⁾、東理大総研光触媒セ³⁾

【緒言】

現在、二酸化炭素濃度の増加が問題となっており、これらの削減のための固定化技術が求められている。そのひとつとして、電気化学的還元法が挙げられるが、二酸化炭素の還元には-1.9 V という非常に高いエネルギーを要し、過電圧が大きいという問題点がある¹⁾。

そこで物理的・化学的に安定であり、二酸化炭素の還元には有効な高い還元エネルギーを持つダイヤモンドに着目した (図 1)。ダイヤモンドのバンドギャップに相当する波長の光を照射することにより価電子帯の電子を励起し、この励起した電子のエネルギーを反応に用いることで、より低い電圧でも二酸化炭素の還元が期待できる。

広いバンドギャップを持つダイヤモンドの電子を励起させるための光源として、省電力で単一波長の紫外線のみを発光するエキシマランプを用いることにより、環境に優しく高効率の還元反応が可能となる。

そこで本研究では、エキシマランプを用いたダイヤモンド半導体による二酸化炭素の還元を目指した。

【実験方法】

作用極にホウ素濃度 1000 ppm (B/C 比) で合成したボロンドープダイヤモンド (BDD)、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl、そして電解液に 0.1 M Na₂SO₄ 溶液を用いた三極式光電解セルを組み立てた (図 2)。まず、電解液中に窒素をバブリングし溶存酸素を除去した後、次に二酸化炭素をバブリングして飽和状態とした。この状態において、222 nm の紫外線を照射しながら-1.6 V で定電位電解を 3 時間行い、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて水素、一酸化炭素について生成量の経時変化を測定した。さらに、生成した一酸化炭素が溶解した二酸化炭素に由来するかどうかを明らかにするため、二酸化炭素の同位体 ¹³CO₂ を用いて同様に実験を行った。生成したガスについては、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) を用いて定量した。

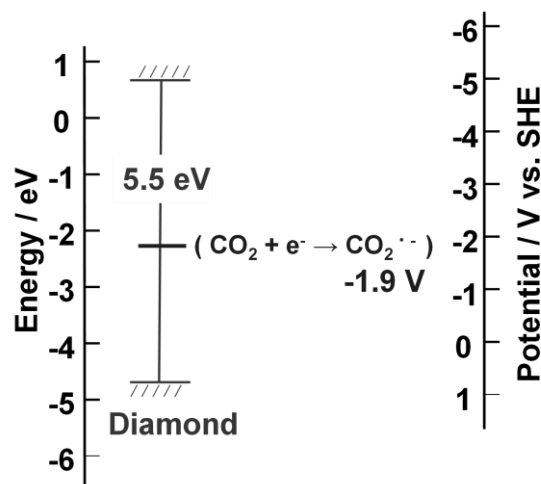


図 1 ダイヤモンドにおけるバンド図¹⁾

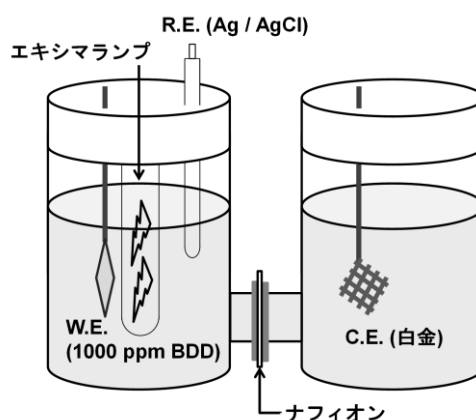


図 2 装置図

【結果・考察】

窒素及び二酸化炭素をバブリングした後に、それぞれ 222 nm の紫外線を照射した状態でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (図 3)。窒素をバブリングした後に比べ、二酸化炭素をバブリングした後の方が -1.6 V における電流値が大幅に増加している。したがってこの電位では二酸化炭素に起因する反応が起きていると考えられるため、-1.6 V における反応を調べた。反応後の気相部のガスを採取し、GC を用いて測定を行ったところ、水素 23 μmol 及び一酸化炭素 1.1 μmol の生成を確認した。図 4 は $^{13}\text{CO}_2$ を用いた実験での GC-MS による ^{12}CO と ^{13}CO の生成量の結果である。一酸化炭素は反応時間とともに徐々に増加し、生成した一酸化炭素のうち 11~19% が同位体の二酸化炭素に由来するものであることが分かった。したがって、ダイヤモンド半導体を用いることで二酸化炭素を光電気化学的に還元することが可能であることが明らかとなった。

一方で、生成した一酸化炭素の約 80% は二酸化炭素の還元由来のものではなかった。この一酸化炭素の生成源としては、溶存していた空気中の二酸化炭素、または装置に用いているシリコン栓の紫外線による分解などが考えられる。

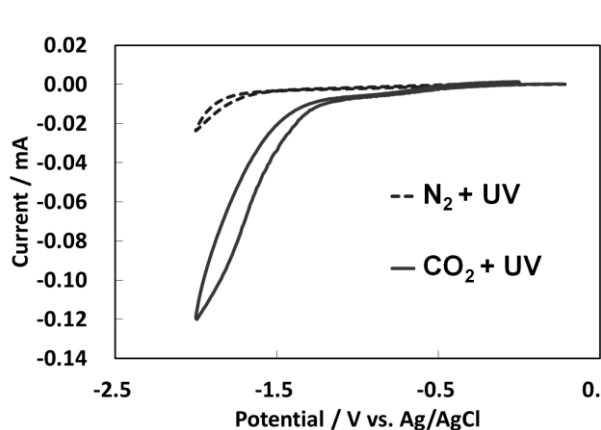


図 3 N_2 , CO_2 バブリング後の紫外線 (222 nm) 照射下における CV 結果

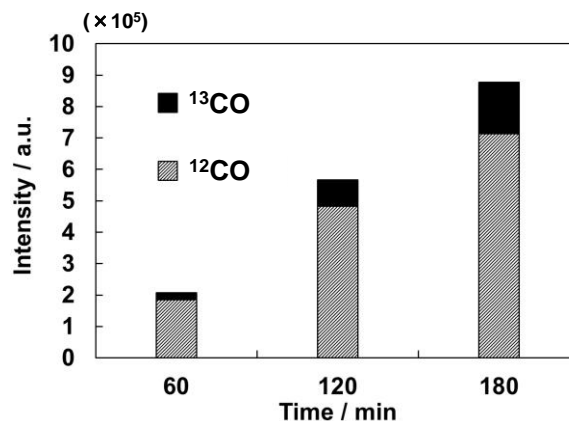


図 4 $^{13}\text{CO}_2$ を用いた CO の定量結果

【参考文献】

- [1] Linghong Zhang, Di Zhu, Gilbert M. Nathanson, and Robert J. Hamers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9747.

連絡先

平野 裕衣里 東京理科大学工学部工業化学科 総合研究院 光触媒国際研究センター
〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641
TEL 04-7124-1501 (内線:4564) FAX 04-7122-1742
e-mail 7212090@ed.tus.ac.jp