

## 銀担持 BDD を用いた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

## on Ag grafted boron-doped diamond

○栗山晴男 (H. Kuriyama)<sup>1)</sup>、R. Nitish<sup>2)</sup>、平野裕衣里<sup>2)</sup>、寺島千晶<sup>2)</sup>、鈴木孝宗<sup>2)</sup>、中田一弥<sup>2)</sup>勝又健一<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) を作用極に用いることで、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り、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も還元することが期待できる。しかし、実際に BDD を光励起しながら電解還元を行っても、二酸化炭素の反応はわずかで、水の電解が多くを占める。そこで我々は、BDD に銀ナノ粒子を担持したものを作用極に用いて光電解還元を行い、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銀担持 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 を用い、硝酸銀水溶液中で電着法により銀を BDD 表面に析出させた。銀を担持した 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、-1.6 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。

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。

また、溶液中に溶解させた二酸化炭素が還元されているか確認するため、炭素同位体 <sup>13</sup>C に置換された二酸化炭素 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を用いて光電解還元を行い、GC-MS による評価を行った。

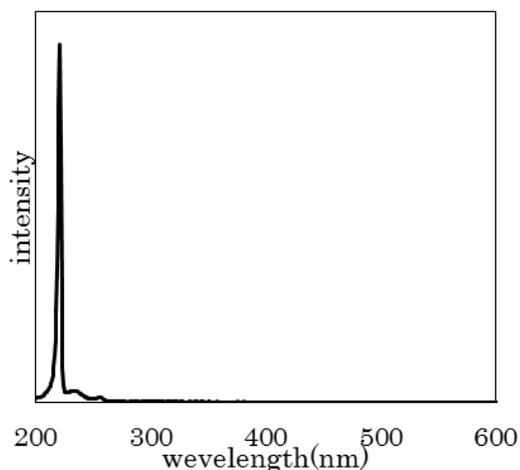


図 1 波長 222 nm エキシマランプの発光スペクトル

## 【結果・考察】

図 2 に示すように、電着法により銀を担持した BDD 表面は、ナノサイズの銀粒子が離散して析出している。作用極表面が銀により覆われていないため、照射された紫外光が BDD 表面に直接照射される。

作成した銀担持 BDD を作用極に用いて光電解還元実験を行うと、図 3 に示すように、銀を BDD 表

面に担持することで、一酸化炭素生成量が大きく増加することが確認された。また、電圧のみを印加した場合には一酸化炭素生成量の増加は微量であり、UV 照射の効果により活性が大きく向上する結果を得られた。

図 4 は、 $^{13}\text{CO}_2$  を用いて光電解還元を行い、生成ガスを GC-MS で測定した結果である。一酸化炭素ピークを  $^{13}\text{CO}$  由来の  $m/z$  29 と  $^{12}\text{CO}$  由来の  $m/z$  28 に分離すると、 $m/z$  29 が反応時間の経過に伴い大きく増加していることが確認された。これにより、光電解還元により生じた一酸化炭素は、溶液中に溶解した二酸化炭素由来であることが裏付けられた。

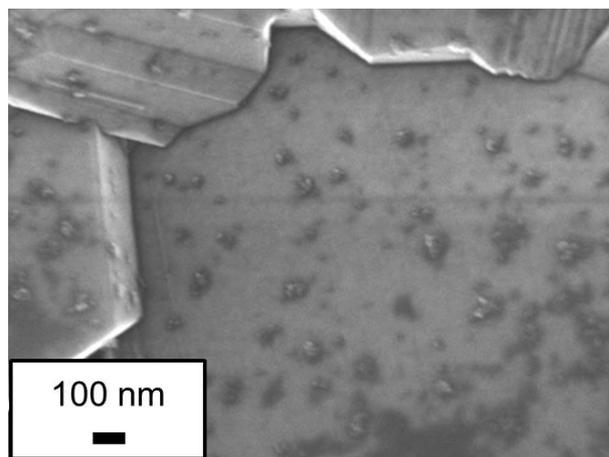


図 2 銀担持 BDD の SEM 画像

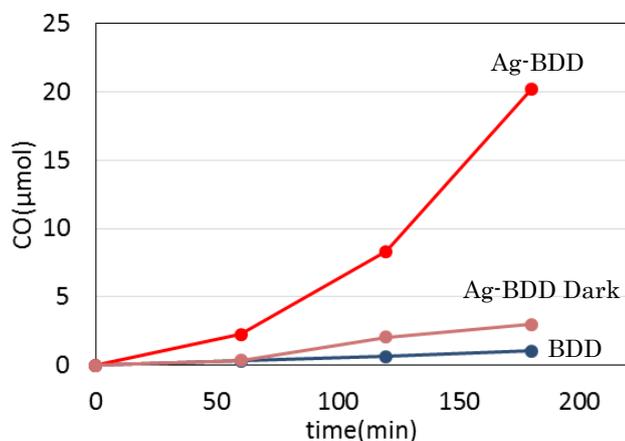


図 3 光電解還元による CO 生成量

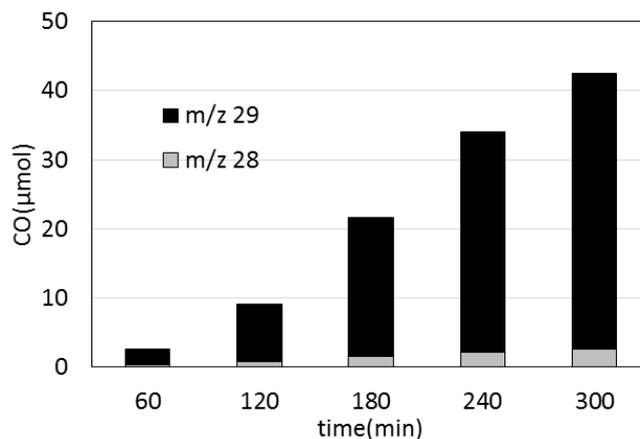


図 4  $^{13}\text{CO}_2$  を用いた GC-MS 測定結果

#### 【結論】

BDD 表面に銀ナノ粒子を担持し、波長 222 nm の紫外線を用いて光電解を行うことにより、一酸化炭素の生成量が増加することが確認された。

また、同位体試験の結果から、生成された一酸化炭素は、溶解させた二酸化炭素から生成されたものであることが裏付けられた。

#### 【参考文献】

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

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