

銀担持ダイヤモンド光電極を用いた二酸化炭素の還元に関する研究

○平野裕衣里¹, Nitish Roy², 栗山晴男³, 中林志達², 寺島千晶², 鈴木孝宗²,
中田一弥^{1,2}, 勝又健一², 近藤剛史^{1,2}, 湯浅真^{1,2}, 藤嶋昭²
(東理大¹, 東理大総研光触媒セ², オーク製作所³)

Study on CO₂ Reduction using Ag-modified Diamond Photoelectrode
Yuri Hirano,¹ Nitish Roy,² Haruo Kuriyama,³ Yukihiro Nakabayashi,² Chiaki Terashima,² Norihiro Suzuki,²
Kazuya Nakata,^{1,2} Ken-ichi Katsumata,² Takeshi Kondo,^{1,2} Makoto Yuasa,^{1,2} and Akira Fujishima²
(Tokyo Univ. of Sci.,¹ Research Inst. for Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.,²
ORC MANUFACTURING CO., LTD.³)

1. 目的

地球温暖化の原因の一つである二酸化炭素は非常に安定な酸化物であり、還元には-1.9 V vs. SHE の高いエネルギーが必要である¹。ダイヤモンドを光触媒として用いた場合、図1に示すような非常に高い還元エネルギーを有するため、二酸化炭素の還元には有効であると考えられる。そこで本研究では、BDDを用いた常圧下での二酸化炭素の光電気化学的還元を目指した。さらに生成量、選択性の向上のため、二酸化炭素の還元サイトとして機能するとの報告がある²、銀を担持したBDD (Ag-BDD) についての検討を行うとともに銀の大きさによる影響について調査を行った。

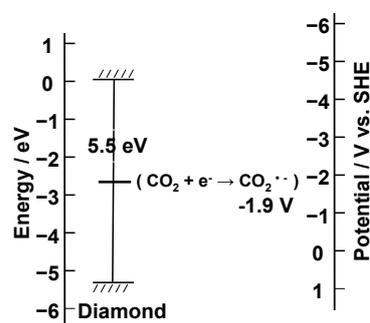


図1 ダイヤモンドのバンド図

2. 実験

BDDは、マイクロ波プラズマCVD法により原料ホウ素濃度1000 ppm (B/C比) で合成したものを用いた。Ag-BDDは0.1 M硝酸銀水溶液中にてBDDに-0.5 Vを1分間印加し、Agを電着させることで作製した。還元実験では、作用極にBDDまたはAg-BDD、対極にPt、参照極にAg/AgClを用いた。硫酸ナトリウム水溶液中に二酸化炭素を飽和させた状態で、サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、-1.6 V vs. Ag/AgCl付近に二酸化炭素の還元由来と考えられるピークが得られたことから、印加電位を-1.6 V vs. Ag/AgClに決定し、二酸化炭素の光電気化学的還元を行った。光源には、波長222 nmの単色光を発するエキシマランプを用いた。一酸化炭素と水素の生成量についてはガスクロマトグラフィーで測定した。

3. 結果および考察

マイクロ波プラズマCVD法により作製したBDDをラマン分光分析法により評価したところ、BDDに特有のピークが見られた。Ag-BDDについては、FE-SEMまたはXPS測定により銀の存在を確認した。

まず、銀を担持していないBDDを用いて常圧下で還元実験を行ったところ、水素が主に生成し、二酸化炭素の還元生成物としてわずかではあるが一酸化炭素が得られることが明らかとなった。続いてAg-BDDを用いて同様に還元実験を行ったところ、BDDに比べて水素の生成量が減少し、一酸化炭素の生成量が大幅に増加することが分かった。この生成した一酸化炭素が二酸化炭素の還元由来であるかどうかを確認するために、続いて二酸化炭素の同位体である¹³CO₂を用いた実験を行った。その結果、Ag-BDDを用いた際に生成した一酸化炭素のうち86-96%が分子量29の¹³COであることが分かり、二酸化炭素の還元由来であることが明らかとなった。Ag-BDDでは光励起によって生成した高い還元エネルギー状態にある電子が銀に配位した二酸化炭素と効率的に反応することで、高い二酸化炭素変換効率を示したと考えられる。これよりAg-BDDが二酸化炭素の還元に対して有用な光電極であるということが示唆された。

また、銀粒子の大きさによる影響を調査するため担持条件を変更しAg-BDDを作製した。これらを用いて還元実験を行ったところ、銀粒子の大きさにより異なる活性を示すということが分かった。

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

(2) Kousuke Iizuka, Tomoaki Wato, Yugo Miseki, Kenji Saito, and Akihiko Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20866-20867 (2011).