

ダイヤモンド半導体による CO<sub>2</sub> の光電気化学還元Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by Using of Diamond Semiconductor東理大理工<sup>1</sup>, 東理大 SSI<sup>2</sup>, 信州大先鋭研<sup>3</sup> °寺島 千晶<sup>1,2,3</sup>, 手嶋 勝弥<sup>2,3</sup>, 藤嶋 昭<sup>2</sup>Tokyo Univ. Sci., Faculty of Sic. & Tech.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. Sci., SSI<sup>2</sup>, Shinshu Univ.<sup>3</sup>,°Chiaki Terashima<sup>1,2,3</sup>, Katsuya Teshima<sup>2,3</sup>, Akira Fujishima<sup>2</sup>

E-mail: terashima@rs.tus.ac.jp

CO<sub>2</sub> は安定な小分子であり還元するには高いエネルギーが必要となる。本研究では、ダイヤモンド半導体に着目し、CO<sub>2</sub> の光電気化学的還元手法について検討した。図 1 はダイヤモンドのバンド図と CO<sub>2</sub> 還元電位との関係を示したものである<sup>1)</sup>。本来、天然のダイヤモンドや不純物を含まないダイヤモンドは絶縁体であるが、ホウ素ドープによって p 型半導体として振る舞い、1% 以上の高濃度ホウ素ドープでは金属様の導電体や超伝導体とその導電性を高める。特に導電性ダイヤモンドはダイヤモンド電極として利用され、電気化学分野で活発に研究さ

れている<sup>2)</sup>。一方、p 型ダイヤモンド半導体の光電気化学特性については、キセノン光源を使って基礎的特性が評価されたが<sup>3)</sup>、得られた光電流が微弱であることから大きく発展しなかった。ところが米国のグループから 2013 年に、ダイヤモンド半導体を使った窒素分子の光還元が報告され<sup>4)</sup>、窒素からアンモニアへの変換が認められたことから再評価されることとなった。さらに同グループから CO<sub>2</sub> 還元についても報告され注目されるようになった<sup>5,6)</sup>。図 1 に示すように、ダイヤモンド半導体の伝導帯下端が非常に高い位置にあるため、安定な小分子である窒素や CO<sub>2</sub> を還元することができる。しかしながら、還元条件は、CO<sub>2</sub> を溶解した水溶液を高压容器に閉じ込めたり、水溶液には I<sup>-</sup> や SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> といった犠牲試薬を入れるなどの厳しい制約があった<sup>5,6)</sup>。また、ここで用いるダイヤモンド半導体はその表面が水素終端化されたものではないと機能しないことも報告された。水素終端ダイヤモンド表面は、酸化性雰囲気下では容易に酸素終端化し不安定であるなどの課題がある。そこで本発表では、温和な条件下での反応を目指し、助触媒との組み合わせやダイヤモンド表面状態の制御について検討を行い、CO<sub>2</sub> 還元を検討した結果について報告する<sup>7,8)</sup>。

## 参考文献

(1) C.E. Nebel, *Nature Mater.*, 12 (2013) 780. (2) Fujishima *et al.*, "Diamond Electrochemistry", BKC Inc. and Elsevier (2005). (3) K. Patel *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 65 (1992) 419. (4) D. Zhu *et al.*, *Nature Mater.*, 12 (2013) 836. (5) L. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 9746. (6) L. Zhang *et al.*, *Diamond Relat. Mater.*, 78 (2017) 24. (7) N. Roy *et al.*, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 38010. (8) Y. Nakabayashi *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 48 (2018) 61.

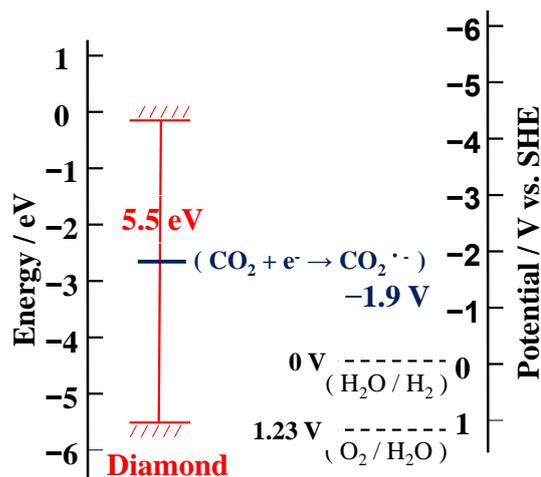


Fig. Relationship of CO<sub>2</sub> reduction on the band diagram of diamond semiconductor.