



## 酸化反応の有効利用

関西大学 福 康二郎

2013年に着任した産業技術総合研究所で、佐山和弘首席研究員と三石雄悟主任研究員にご指導を賜りながら、光電気化学反応を利用した水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 分解反応に関する研究を開始した。無尽蔵な光エネルギーを利用できる人工光合成技術に魅力を感じた一方で、光を化学エネルギーに変換・蓄積することの難しさを痛感した。本稿では、当時から現在に至るまで着目してきた光電気化学反応における『酸化 (アノード) 反応』の有効利用技術の一例について紹介する。

従来の光電気化学反応を利用した  $\text{H}_2\text{O}$  分解技術では、還元反応で生成する  $\text{H}_2$  エネルギーの製造・回収に注目が集められている。そのため、同時に生成する酸化生成物を回収する意識は低く、酸化反応の有効利用がなされていない。しかしながら、酸化反応は全化学プロセスの3割以上を占めるともいわれており、化学薬品製造において極めて重要なプロセスである。太陽光エネルギーを用いて高付加価値な酸化生成物 (有用化成品) を  $\text{H}_2$  と同時に製造・蓄積・回収できる人工光合成技術を構築できれば、経済性の飛躍的な向上が期待できるが、このような試みは着目されてこなかった。

高付加価値な酸化生成物を  $\text{H}_2$  と同時に製造・蓄積できる光電気化学システムの一例として、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) やバナジン酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) 光アノード上での各種酸化剤 (過硫酸 ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )、過ヨウ素酸塩 ( $\text{IO}_4^-$ )、四価セリウムイオン ( $\text{Ce}^{4+}$ )、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )) の合成を試みた (図1) [1~4]。

二室セルに反応原料兼電解液として硫酸 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、ヨウ素酸塩 ( $\text{IO}_3^-$ ) または三価セリウム塩 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) の水溶液と、 $\text{WO}_3$  光アノードと Pt カソードを導入し、擬似太陽光を照射しながらわずかな補助電圧を印加することにより、高い選択性 (ファラデー効率) で、対応する酸化生成物 ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$  または  $\text{Ce}^{4+}$ ) の製造・蓄積が達成された[1]。理論電

解電圧よりも低い印加電圧 ( $< 1.0 \text{ V}$ ) で製造できたことから、 $\text{WO}_3$  光電極上で発生した正孔により、酸化反応が進行したことを意味している。特に  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  製造においては、ほぼ 100% のファラデー効率が達成された。

また、反応原料兼電解液として炭酸水素塩 ( $\text{HCO}_3^-$ ) 水溶液を用いることで、 $\text{BiVO}_4$  光アノード上での  $\text{H}_2\text{O}$  を原料とした  $\text{H}_2\text{O}_2$  製造・蓄積が可能になることも見出した[2~4]。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成・蓄積量は、 $\text{HCO}_3^-$  濃度の増加に従い著しく増加することが明らかとなった。この結果は、本系での酸化的な  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成が  $\text{HCO}_3^-$  を介して行われていることを示唆している。 $\text{BiVO}_4$  光アノード上の正孔で  $\text{HCO}_3^-$  が酸化されることにより、過炭酸塩 ( $\text{HCO}_4^-$ ) が生成し、これが  $\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{H}_2\text{O}_2$  を生成するための触媒として機能するメカニズムを考えている。本系では、2.0 M の高濃度  $\text{HCO}_3^-$  水溶液中において、ファラデー効率：最大 54%、蓄積量：“mM”オーダー、 $\text{H}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  への太陽光エネルギー変換効率 (ABPE)：最大 2.2% を達成している。また、 $\text{BiVO}_4$  光アノード上に酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 層を導入することで、その生成効率と蓄積量はさらに向上し、約 80% を超えるファラデー効率も達成している[4]。

これら酸化反応の有効利用 (有用化成品製造) 技術を組み込んだ人工光合成技術が、我々の身近な環境で利用されるような社会を夢見て、日々研究を進めている。

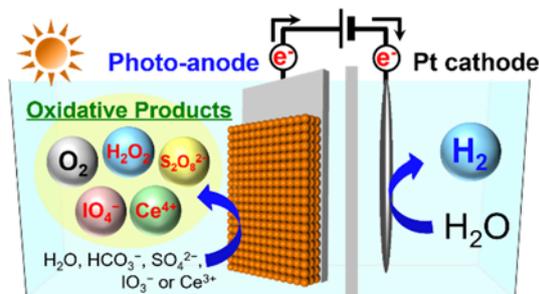


図1 高付加価値な酸化生成物を  $\text{H}_2$  と同時に製造する光電気化学システム

- [1] *ChemSusChem*, 8, 1593-1600 (2015)
- [2] *Chem. Commun.*, 52, 5406-5409 (2016)
- [3] *Chem. Asian J.*, 12, 1111-1119 (2017)
- [4] *RSC Adv.*, 7, 47619-47623 (2017)