

# 光電極上の酸化反応による IO<sub>3</sub><sup>-</sup>からIO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成

高杉 壮一・三石 雄悟・○佐山 和弘

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム

## 背景

### アノード電極における酸化反応

現行技術 : H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub>

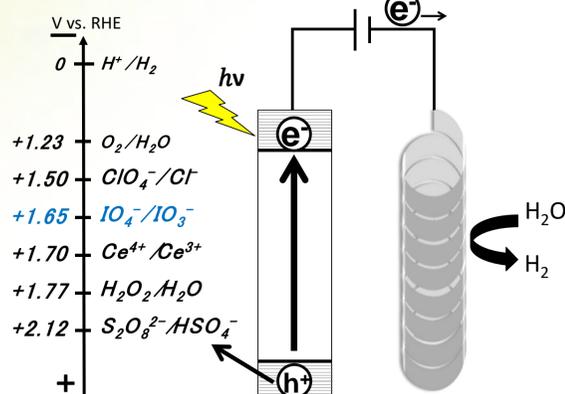
新技術 : 出発物質 → **有用化学品**

選択肢向上↑ 市場価値向上↑

IO<sub>4</sub><sup>-</sup>酸化剤

出発物質

・グリコール・エポキシド  
との選択的酸化反応



光触媒アノード電極による有用化学品製造

- (1) Y. Aiya *et al.*, J. Electrochem. Soc., **109**, 419 (1962).
- (2) L. J. J. Janssen, M. H. A. Blijlevens, Electrochimica Acta, **48**, 3959 (2003).
- (3) K. Fuku *et al.*, ChemSusChem, **8**, 1593 (2015).

### 電気化学的なIO<sub>4</sub><sup>-</sup>の酸化生成報告例

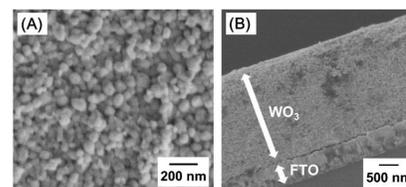
アノード電極	電解液	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> →IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 電流効率
Pt, グラファイト <sup>(1)</sup>	NaIO <sub>3</sub>	<5%
PbO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	NaIO <sub>3</sub>	50~60%
WO <sub>3</sub> <sup>(3)</sup>	NaIO <sub>3</sub>	50~60%

## 実験

### 多孔質WO<sub>3</sub>/FTO光電極作製

0.5 M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> aq. → イオン交換 → H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> aq. → エタノール 20 mL → H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>エタノール溶液 → PEG300 12.5 mL → 攪拌・還流 → H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-PEG300 約13 mL

FTO → H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-PEG300 200 μL → スピンコート 2000 rpm-15 s → 550°C 30 min → 繰り返し 7回 → WO<sub>3</sub>/FTO



多孔質WO<sub>3</sub>/FTOのFE-SEM観察 (A)表面像 (B)断面像

### 光化学反応

光源:ソーラーシミュレーター(AM1.5 1Sun)  
 反応セル:2室セル イオン交換膜:Nafion (Sigma-Aldrich)  
 電流電圧測定-3極(参照電極Ag/AgCl)  
 アノード条件:WO<sub>3</sub>光電極, 電解液 35 mL, 光照射面積 7 cm<sup>2</sup>  
 カソード条件:Ptワイヤー, 電解液 35 mL

## 目的

- ・反応電解液組成によるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>からのIO<sub>4</sub><sup>-</sup>酸化生成反応の**電流効率の向上**を目指す。
- ・酸化生成反応のメカニズムを解明し、大きく影響する因子を見出す。

## 結果

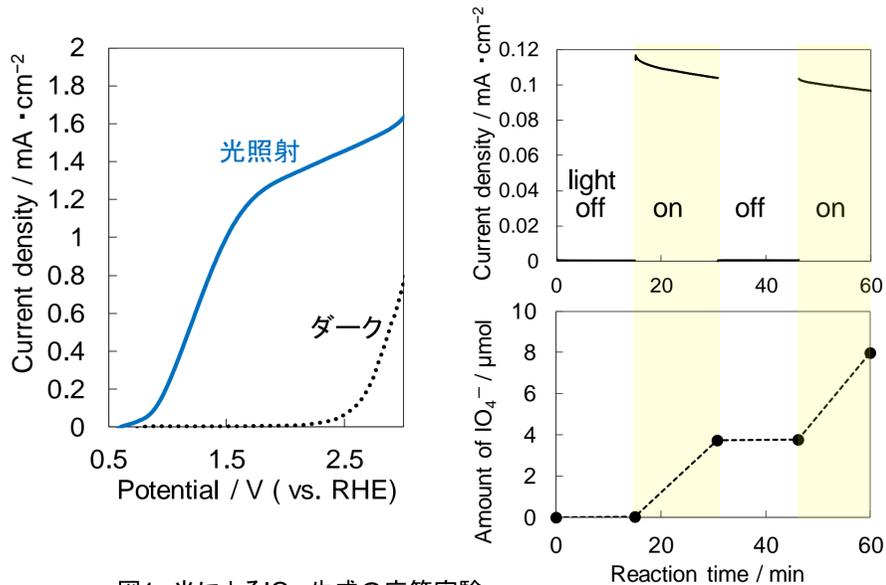


図1 光によるIO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成の応答実験

0.2 M NaIO<sub>3</sub> 水溶液 右図) +1.2 V(vs. RHE) 定電圧固定

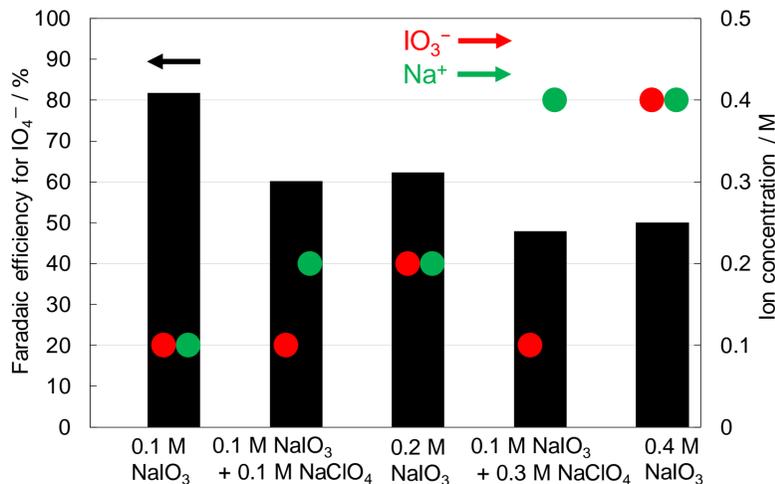


図3 含有イオン種によるIO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成への影響実験  
+0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 定電流固定 3 C経過後測定

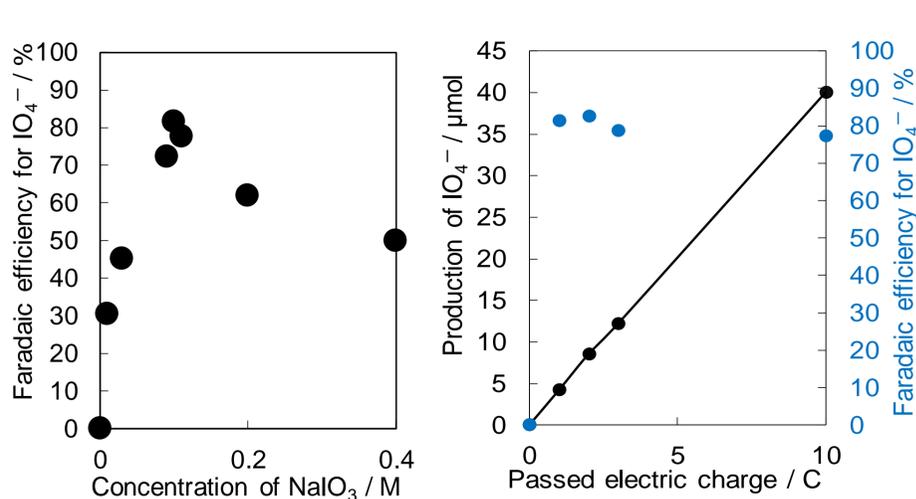


図2 反応電解液濃度によるIO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成実験  
+0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 定電流固定 左図) 3 C経過後測定 右図) 0.1 M NaIO<sub>3</sub>水溶液

- ・図1より光のエネルギーを用いることにより、電気エネルギーの削減かつ、光のオン・オフによって、生成反応を制御することに成功した。
- ・図2より0.1 MのNaIO<sub>3</sub>濃度の時に、最高の**電流効率80%**を達成した。この時、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の生成は直線的に増加した。
- ・図3よりIO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成反応は含有イオンの影響を大きく受ける。特に、Na(カチオン)が多くなるに伴い電流効率は減少した。

## 結論

- ・IO<sub>3</sub><sup>-</sup>からのIO<sub>4</sub><sup>-</sup>の酸化生成反応において0.1 MのNaIO<sub>3</sub>水溶液中で**電流効率80%**を達成した。
- ・IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の酸化生成反応ではカチオン濃度が電流効率と相関があることを見出した。

## 謝辞

本研究の一部は、経済産業省革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業「太陽光による有用化学品製造」による支援を受けたものである。