

光電極を用いた Ce⁴⁺/Ce³⁺酸化反応の高効率化

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 **実験**

アノード電極における酸化反応

現行技術 : H₂O → O₂
 新技術 : 出発物質 → **有用化学品**

選択肢向上 ↑ 市場価値向上 ↑

Ce⁴⁺ 酸化剤

出発物質 →
 ・アルコール類の酸化
 ・ベンジル位の酸化
 ・キノンの合成 など

電気化学的なCe⁴⁺/Ce³⁺の酸化反応報告例

アノード電極	Ce ³⁺ 源	電解液	Ce ³⁺ →Ce ⁴⁺ ファラデー効率	Ce ³⁺ →Ce ⁴⁺ 収率
WO ₃ ⁽¹⁾	Ce ₂ (SO ₄) ₃	HNO ₃	56%	13.5%
WO ₃ ⁽²⁾	Ce(ClO ₄) ₃	HClO ₄	40~50%	0.03%

光触媒アノード電極による有用化学品製造

多孔質WO₃/FTO光電極作製

0.5 M Na₂WO₄ aq. → イオン交換 → H₂WO₄-PEG300 200 μL
 H₂WO₄ aq. → エタノール 20 mL → スピンコート 2000 rpm-15 s
 H₂WO₄エタノール溶液 → PEG300 12.5 mL → 550°C 30 min
 攪拌・選流 → 繰り返し 7回

多孔質WO₃/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:旭化成製アシピレックス
 電流電圧測定:3極(参照電極Ag/AgCl) Ce⁴⁺蓄積実験-2極
 アノード条件:Ce³⁺源 in 1 M 電解液 35 mL, N₂フロー, 光照射面積7.2 cm²
 カソード条件:Ptワイヤー, 1 M 電解液 35 mL, O₂フロー

目的

- ・アニオン種添加によりCe⁴⁺/Ce³⁺の酸化反応の**ファラデー効率の向上**を目指す。
- ・Ce³⁺からCe⁴⁺への**収率の向上**を目指す。

Ce⁴⁺定量方法
 硫酸酸性下でのCe⁴⁺(360 nm)の吸光度により決定

結果

アニオン種添加効果

Generated Ce⁴⁺ / μmol

定電位測定 @ 左)1.1 V 右)1.5 V 固定 1 C

ファラデー効率
SO₄²⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻

既報告: 40~60%^{(1),(2)}

ファラデー効率 ≒ 100%

SO₄²⁻存在下での他アノード電極との比較

・Pt電極に比べ、WO₃光電極では約**0.5 V**低電位化に成功した。
 ・定電位測定 (**0.6 V vs. C.E.**)においてCe⁴⁺ファラデー効率≒90%を示した。

SO₄²⁻, WO₃光電極を用いることで、高効率かつ低電圧でのCe⁴⁺/Ce³⁺の酸化反応を達成

定電位測定 @ 0.6 V vs. C.E. (400 μA ~ 80 μA)

定電流測定 @ 1 mA (0.6 ~ 1.3 V vs. C.E.)

Ce⁴⁺/Ce³⁺の酸化反応における収率

1 mM Ce₂(SO₄)₃ = Ce³⁺: 70 μmol @ 1 mA 固定

既報告: 15%以下^{(1),(2)}

Ce³⁺→Ce⁴⁺収率 ≒ 100%

反応終了後

結論

- ・Ce⁴⁺/Ce³⁺の酸化反応においてSO₄²⁻を用いることで、光電極反応での**ファラデー効率≒100%**を達成した。
- ・光電極反応を用いた**Ce⁴⁺/Ce³⁺酸化反応の収率≒100%**を達成した。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省革新的エネルギー技術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。