

光半導体電極を用いた酸化有機変換反応の開発

館野拓之・三石雄悟・佐山和弘

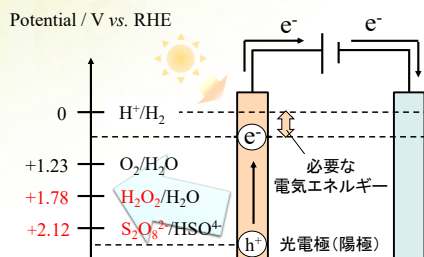
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム

本研究の目的・実験操作

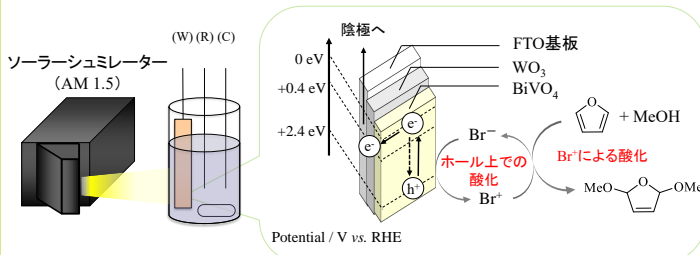
化学品製造プロセスの省エネとCO₂フリー化のため、太陽エネルギーにより、低電圧で有用化学品を製造できる光電気化学システムを構築する。

酸素や水素より数十倍以上の価値のある化学品の製造により経済性を向上させる。

高付加価値の化学品が多い有機化学品の合成への応用を目指す。

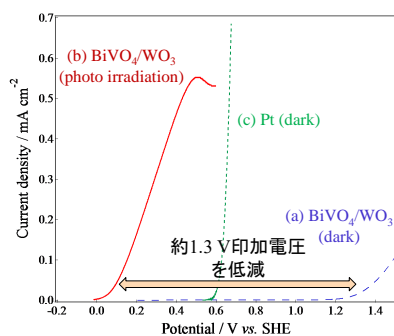


ソーラーシミュレーターによる照射下、光半導体電極を用いることでフランのメキシ化反応を行った。本反応系ではBr⁺/Br⁻がメディエーターとして作用することで、メタノールの酸化などの副反応を抑制し、高い選択性で反応を進行することが想定される。



結果

印加電圧低減効果の検討



各種光電極の検討

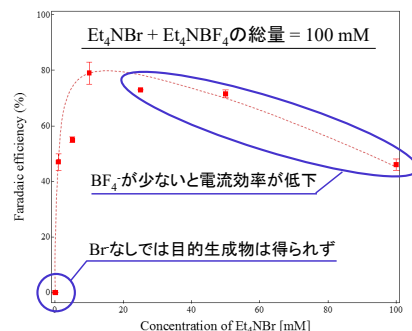
C1=CC=C(C=C1)O $\xrightarrow[-4H^+]{-2e, 2MeOH}$ C1=CC=C(C=C1)OCOC

Entry	Photoanode	Applied bias [V vs. SHE]	Faraday efficiency ^a (%)
1	BiVO ₄ /WO ₃	0.5	83
2	WO ₃	0.5	< 1
3	TiO ₂	0.5	< 1
4 ^b	BiVO ₄ /WO ₃	0.5	< 1
5	BiVO ₄ /WO ₃	0.1	> 99

Substrate concentration: 0.7 M (11 mmol); electrolyte: 15 ml of 90 mM Et₄NBF₄ and 10 mM Et₄NBr/MeCN; working electrode: BiVO₄/WO₃, WO₃ and TiO₂ photoanodes; counter electrode: Pt wire; quasi-reference electrode: Ag wire; cell type: one-compartment cell. Constant potential electrolysis, electricity: 5 C.

^a Determined by GC using biphenyl as an internal standard.
^b Electrolyte: 15 ml of 100 mM Et₄NBF₄/MeCN without Et₄NBr.

臭素メディエーターの検討

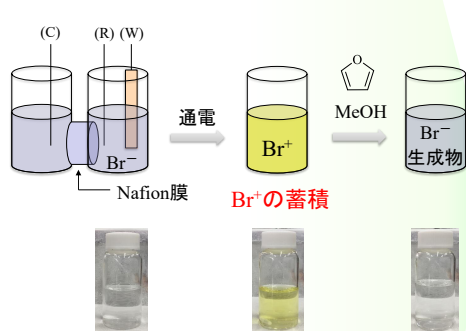


光照射下、BiVO₄/WO₃光電極を用いることで必要な印加電圧を約1.3 V低減することに成功した。

BiVO₄/WO₃光半導体電極を用いることで、フランのメキシ化反応がほぼ定量的に得られた。

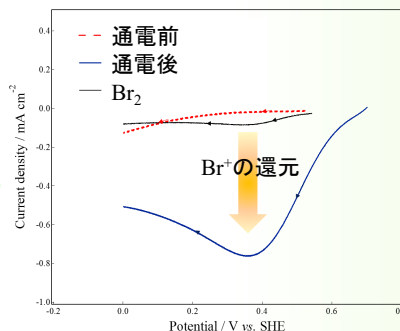
Br⁺/Br⁻がメディエーターとして作用することで高い反応選択性で反応が進行した。

二室型セルを用いたBr⁺の蓄積



光照射下においてBr⁻の光電解反応を行うと、反応溶液が黄色く色づく様子が確認された。

電気化学的手法によるBr⁺の検出



通電後の反応溶液を電気化学的に分析することで、Br⁺の蓄積が確認された。

各種光電極の検討

C1=CC=C(C=C1)O $\xrightarrow[-4H^+]{-2e, 2MeOH}$ C1=CC=C(C=C1)OCOC

Entry	Photoanode	Oxidant	Faraday efficiency ^a (%)
1	BiVO ₄ /WO ₃	-	75
2	WO ₃	-	43
3	TiO ₂	-	16
4	-	1.7 mM Br ₂	17

Substrate concentration: 0.7 M (11 mmol); electrolyte: 15 ml of 90 mM Et₄NBF₄ and 10 mM Et₄NBr/MeCN; working electrode: BiVO₄/WO₃, WO₃ and TiO₂ photoanodes; counter electrode: Pt wire; quasi-reference electrode: Ag wire; cell type: two-compartment cell. Constant potential electrolysis, electricity: 5 C.

^a Determined by GC using biphenyl as an internal standard.

各種光電極を用いて蓄積したBr⁺により、フランのメキシ化反応に成功した。

結論

- BiVO₄/WO₃光電極を用いることにより、低電圧かつ高効率でフランのメキシ化を行うことに成功した。
- 本反応ではBr⁺/Br⁻をメディエーターとして用いることで副反応を抑制し、高いファラデー効率で反応が進行した。

謝辞・参考文献

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。

H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 4378.