

光半導体電極を用いた 酸化的有機変換反応の開発

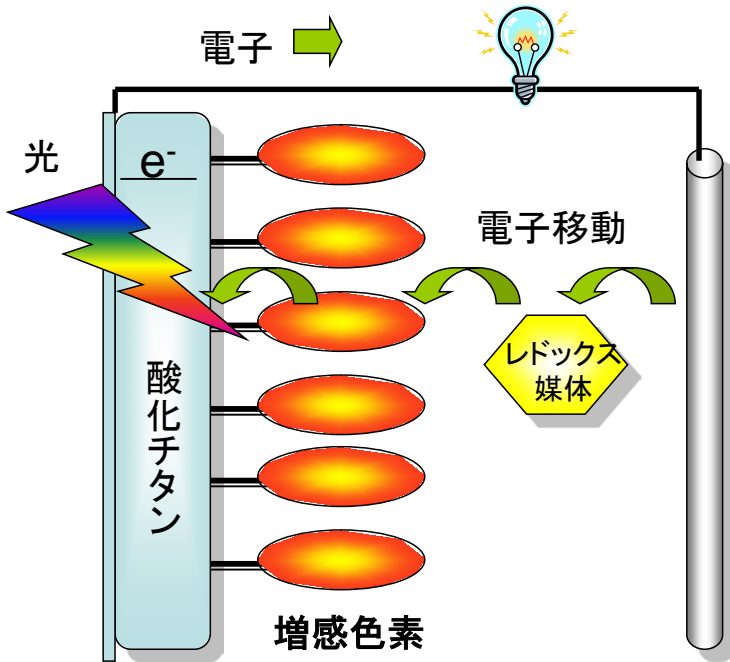
太陽光発電研究センター

機能性材料チーム

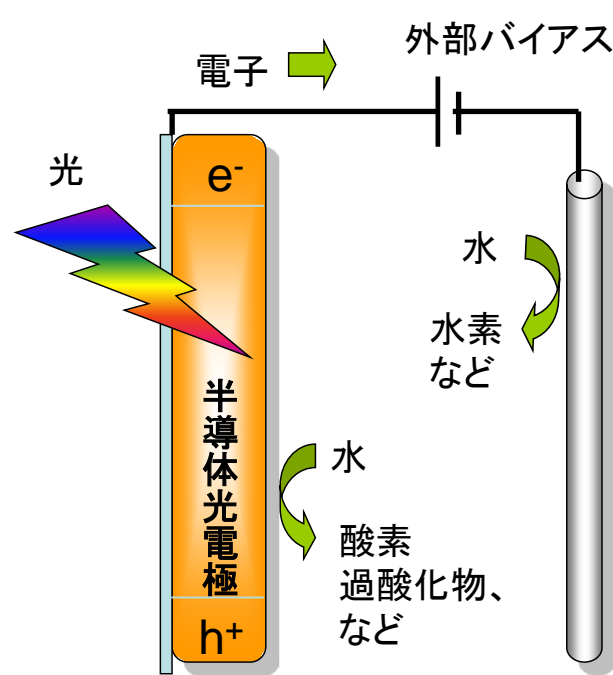
舘野 拓之, 三石 雄悟, ○佐山 和弘

機能性材料チームのテーマ

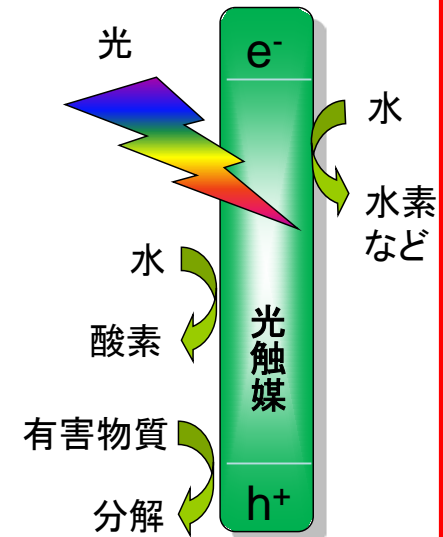
色素増感太陽電池



半導体光電極



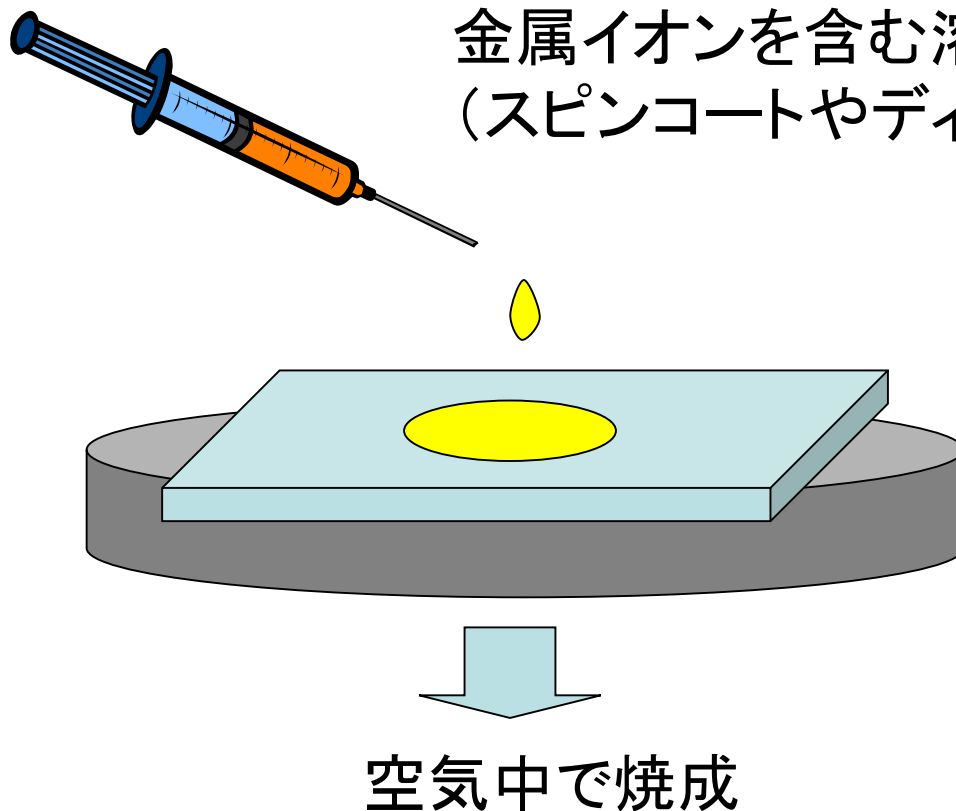
光触媒



人工光合成

歴史的背景や原理、材料、研究手法なども類似

湿式で調製する酸化物光電極 (BiVO₄, WO₃等)



BiVO₄の光電極
は産総研で
2003年に開発



- ・調製法がシンプルなので大面積化に有利
- ・製造エネルギーの小さな技術 → 低コスト水素製造が期待

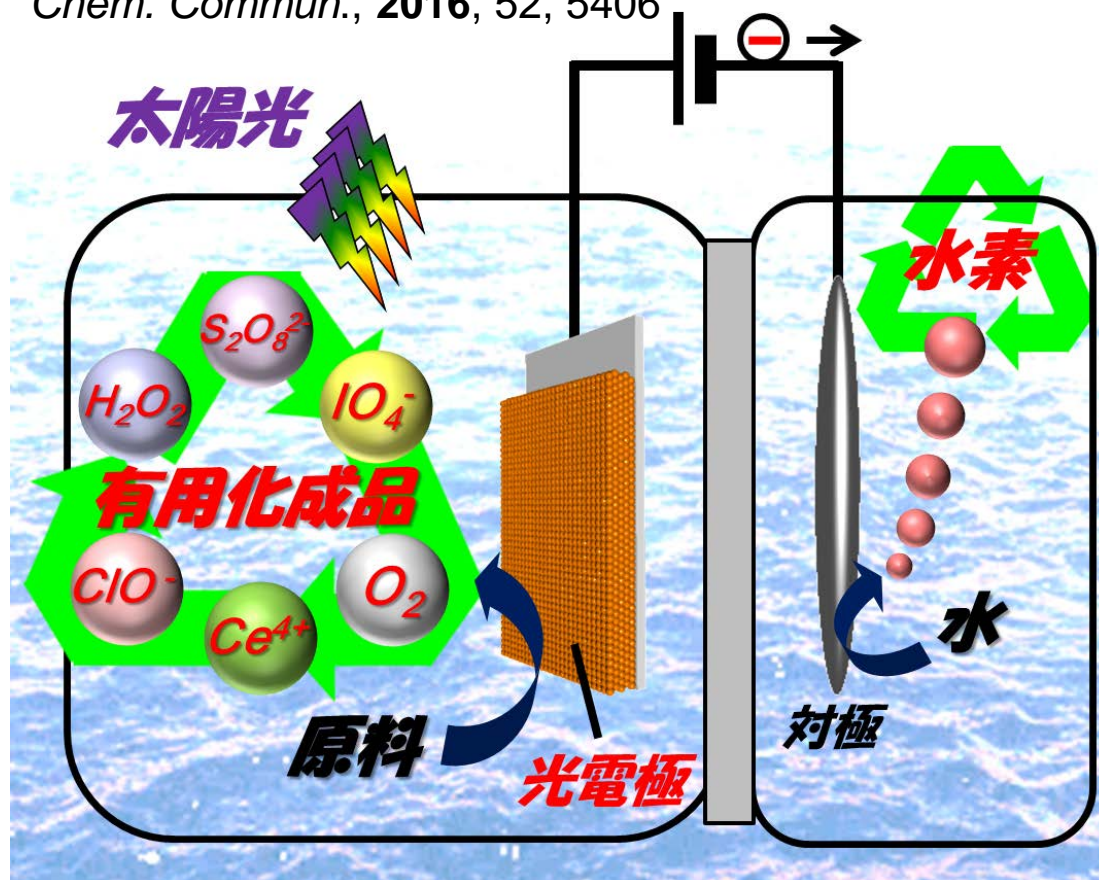
塗布で簡易製造した光電極による水素と有用化成品の同時製造

平成27年3月6日プレス発表

K. Fuku, K. Sayama et al., *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1593;
Chem. Commun., **2016**, 52, 5406

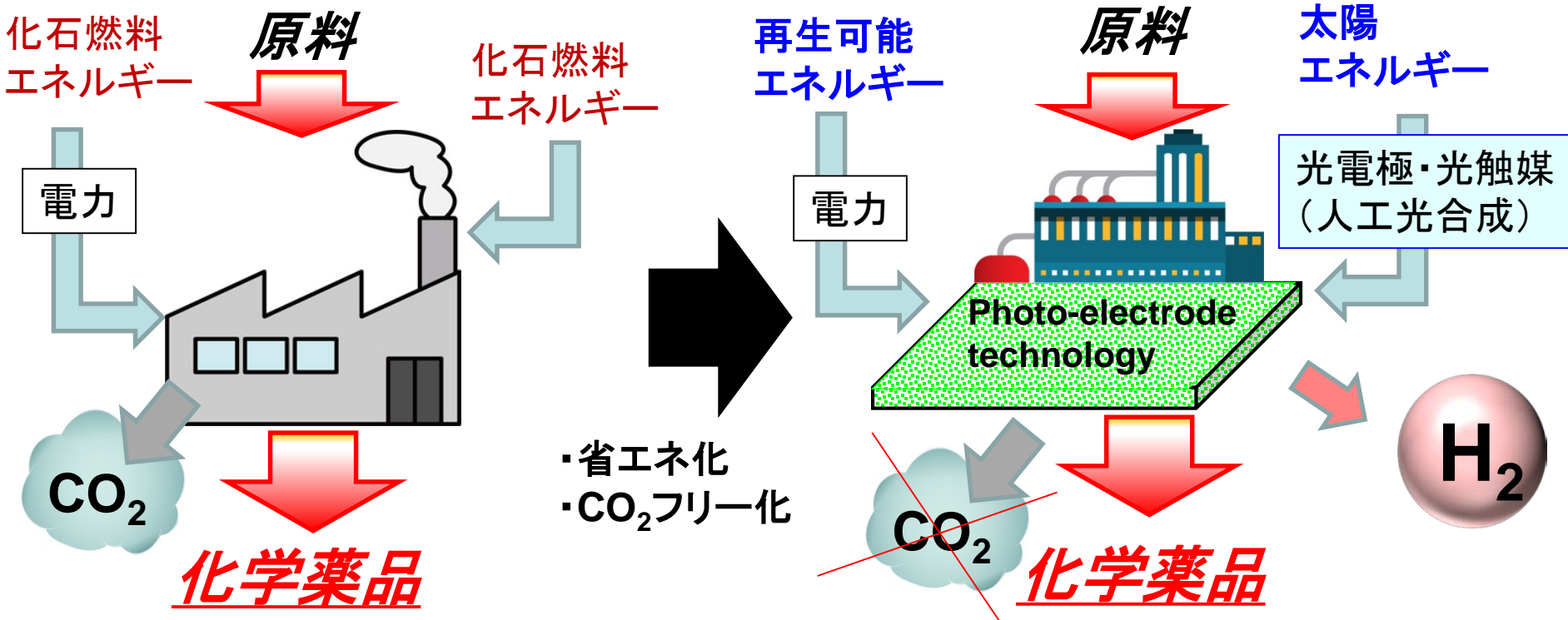
化成品の作用

- ・ 有機汚染物質の浄化
- ・ 排水処理
- ・ 殺菌、消毒
- ・ 漂白、洗浄
- ・ 選択的有機変換
- ・ 純酸素ガスの集中捕集



多様な化成品を、様々な光電極で、効率良く製造できることがわかった。

光電気化学コンビナートの新規概念 (人工光合成コンビナート)

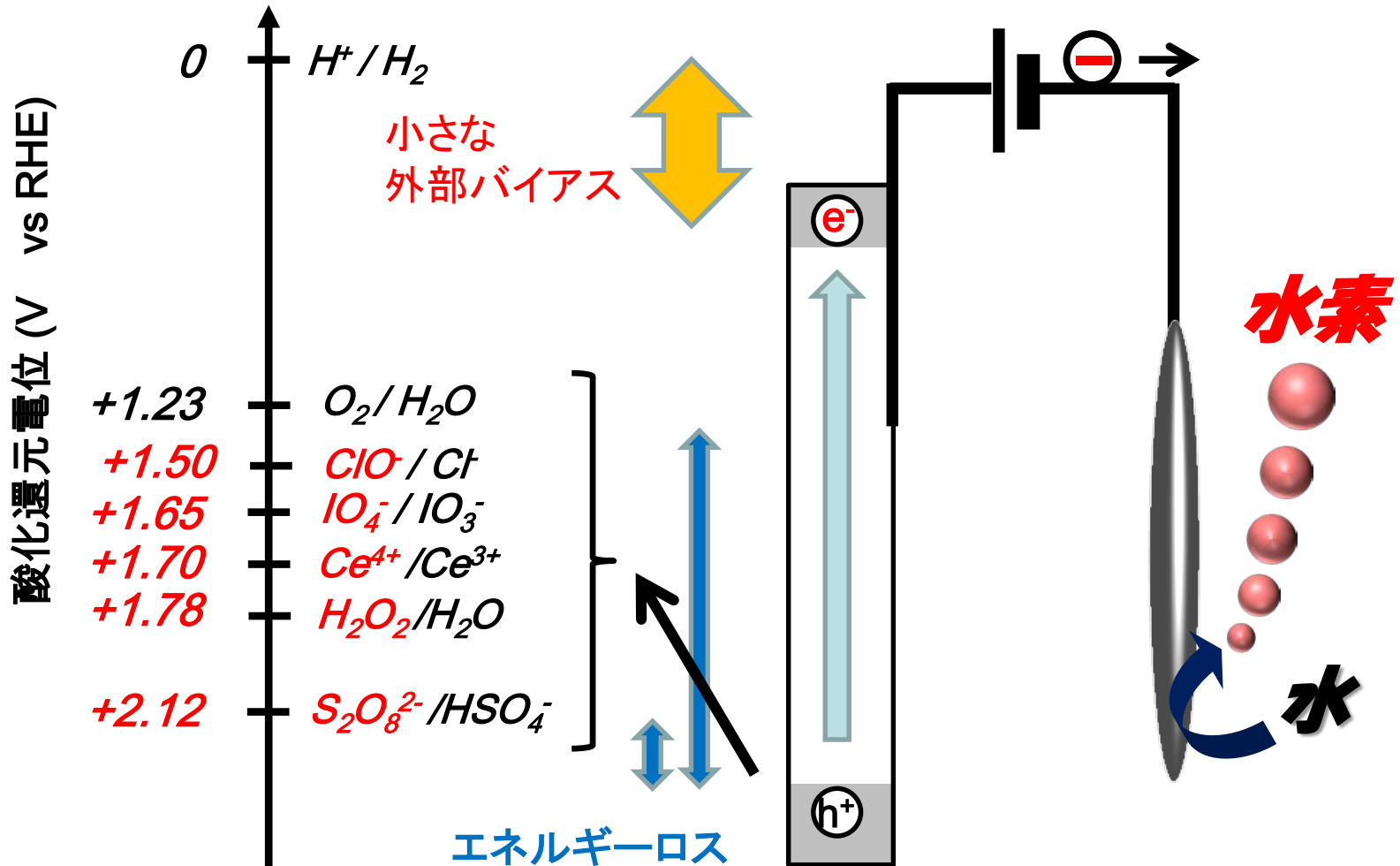


(a)現状の化学薬品製造プロセス

(b)持続可能な再生可能エネルギー社会
における化学薬品製造プロセスの将来像

化学産業の省エネ化・CO₂フリー化しながら太陽エネルギーを取り込みつつ、経済性確保

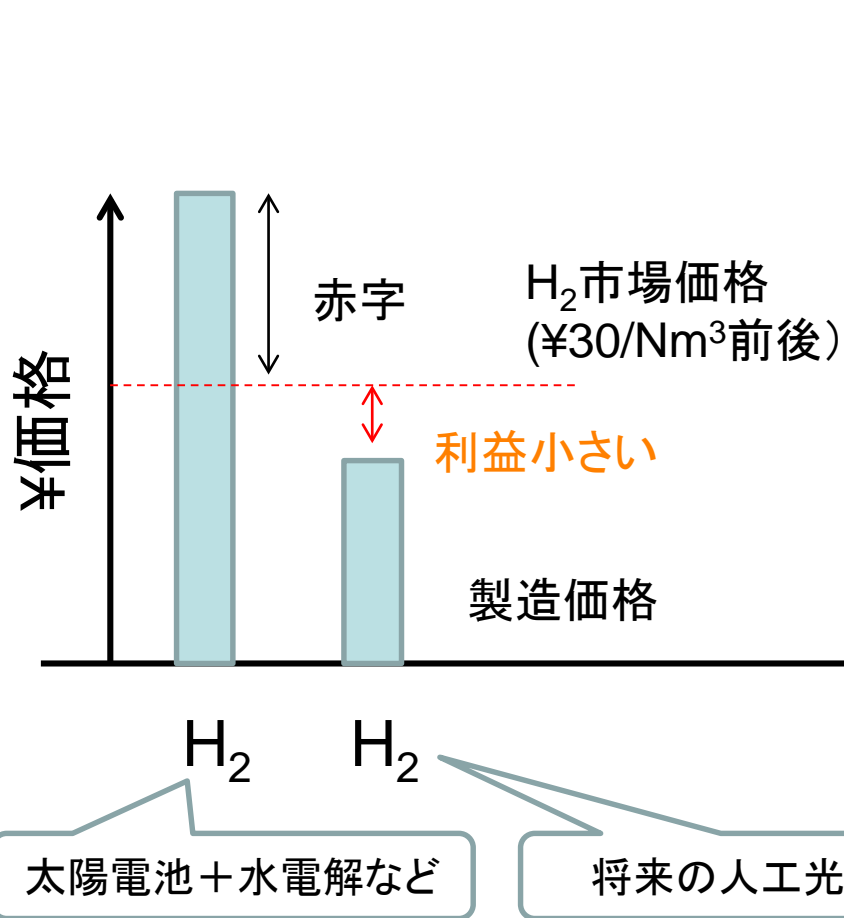
光電極を用いた酸化剤と水素の同時製造の原理と意義



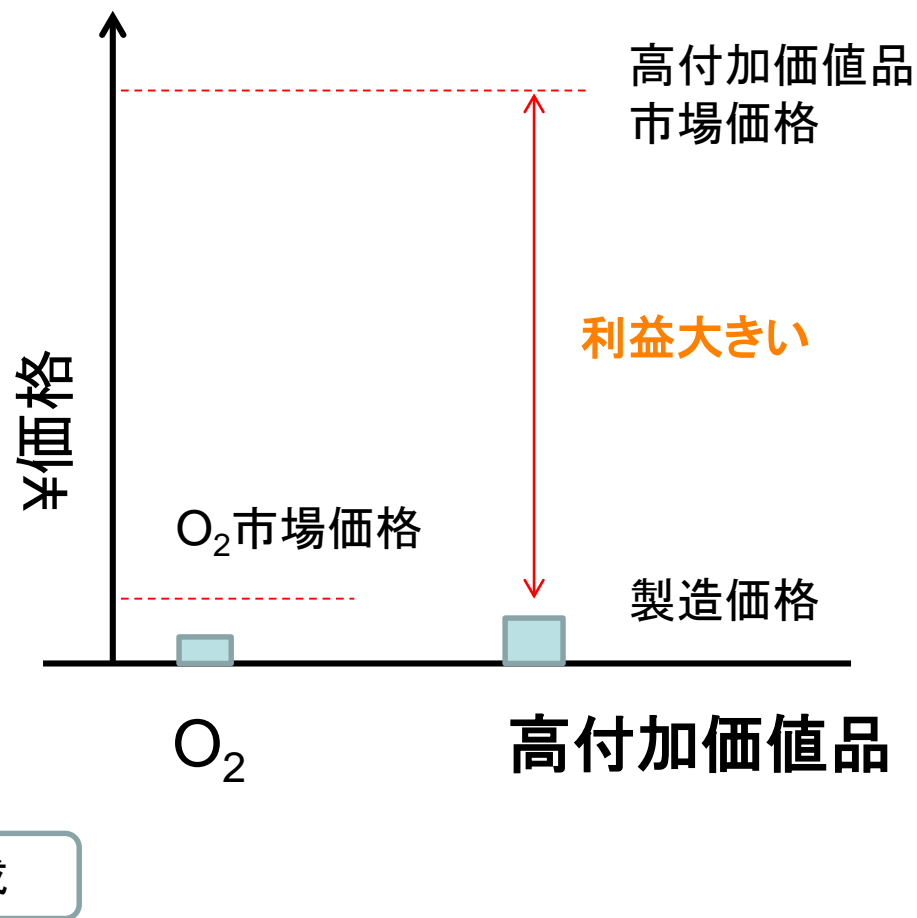
- ・高付加価値の酸化剤を水素と同時に製造することで経済性向上
- ・太陽エネルギーの変換・貯蔵される効率が著しく高くなる
- ・酸素が必要なら別な場所で集中捕集

一石三鳥！

★還元生成物:



★酸化生成物



1電子当たり酸素より百～数千倍（水素より数十倍）の価値（価格およびCO₂削減効果）がある化成品を製造することで経済性と環境性を確保



人工光合成

- ・天然の光合成機構を模倣した基礎研究

目的指向の言葉と概念へ

ソーラー水素製造

- ・水分解による水素

ソーラー燃料製造

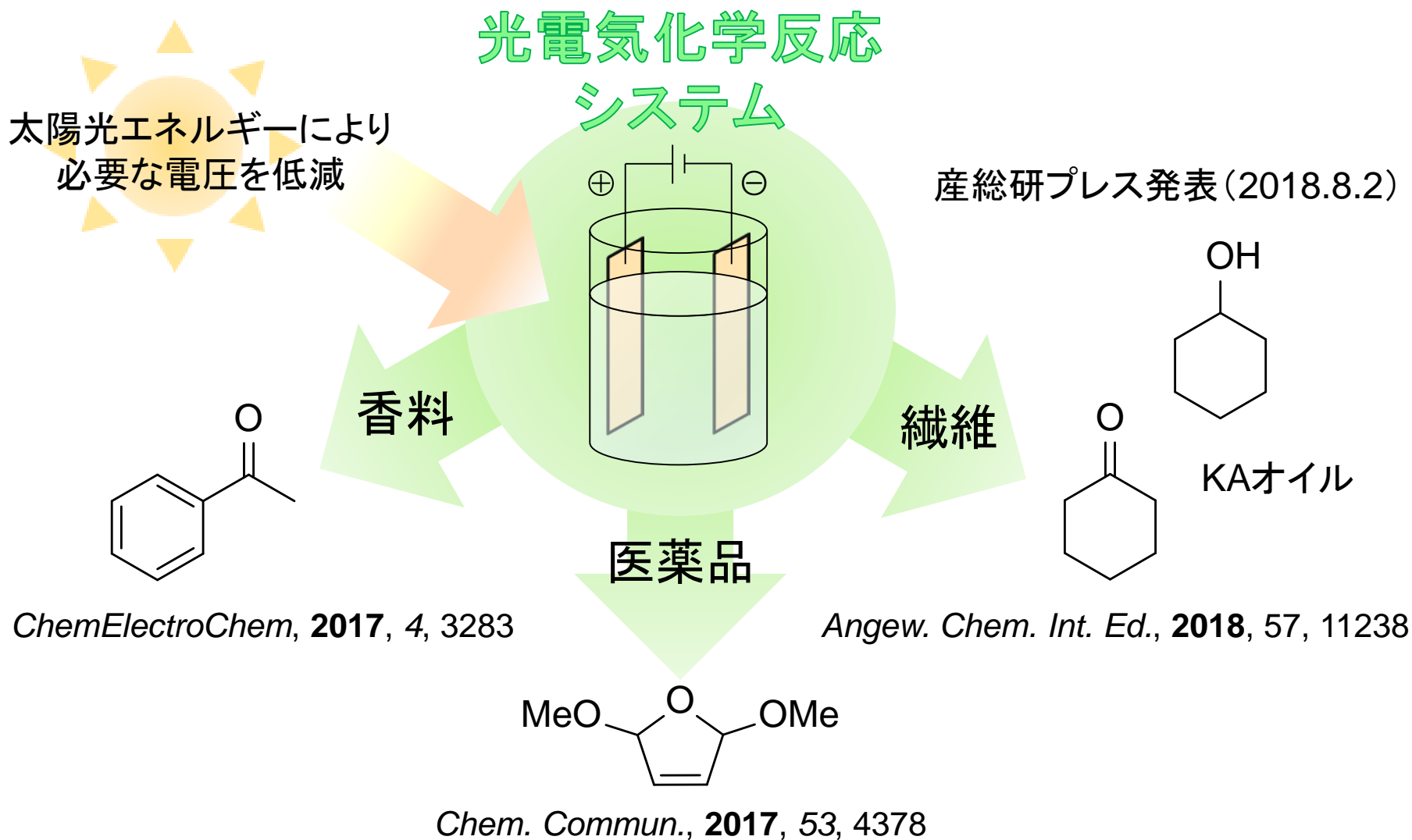
- ・CO₂還元によるアルコール等の有機物や一酸化炭素、等

ソーラーケミカル製造

- ・酸化剤
- ・繊維やプラスチック原料
- ・医薬品原料等の有用化学品

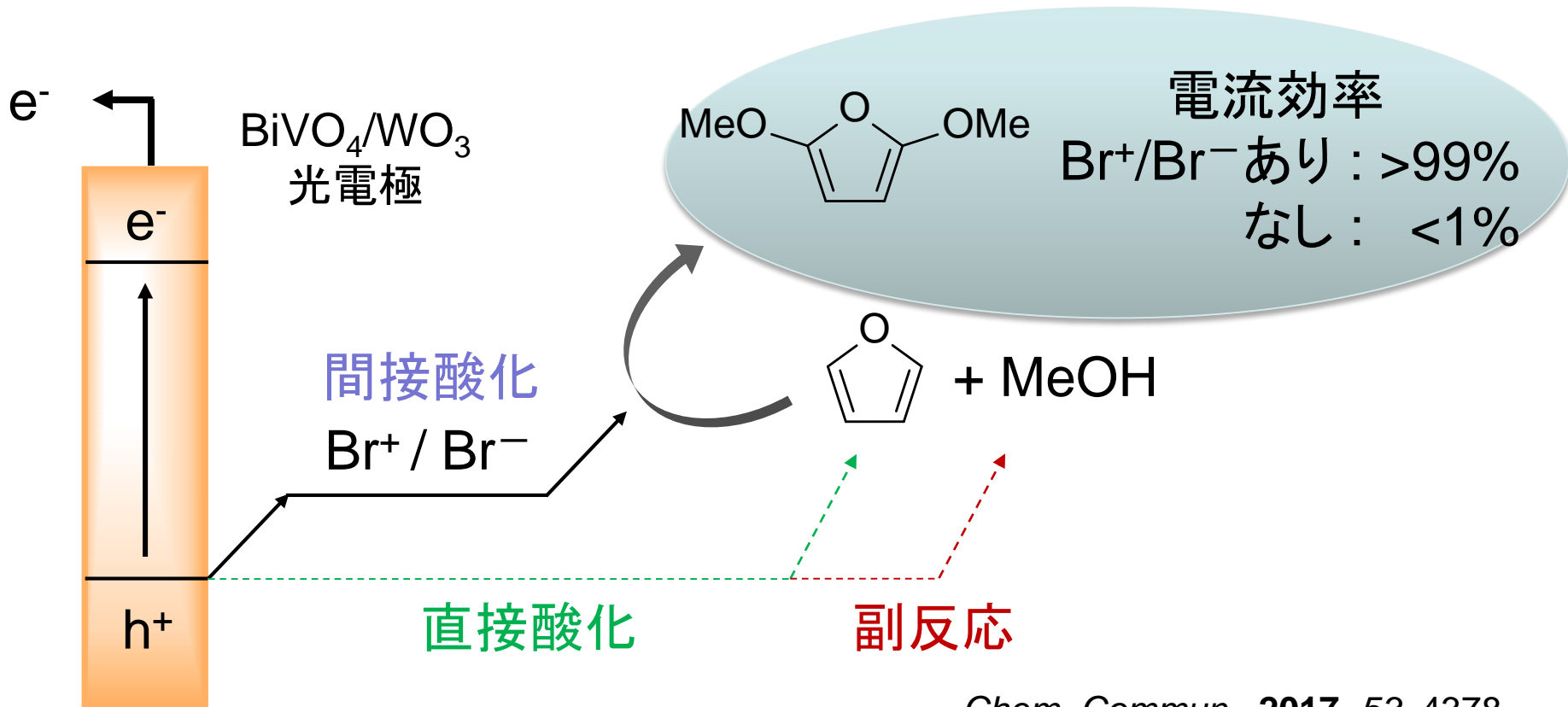
実用化へ前進

光電気化学的反應による酸化的な有機変換反応



フランの光電気化学的ジメトキシ化

メディエーター反応による間接酸化により
メトキシ化体(医薬品前駆体)を高効率で製造

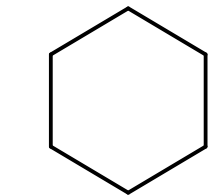


Chem. Commun., 2017, 53, 4378.

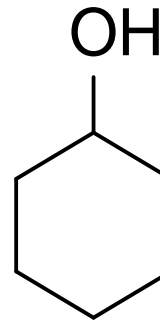
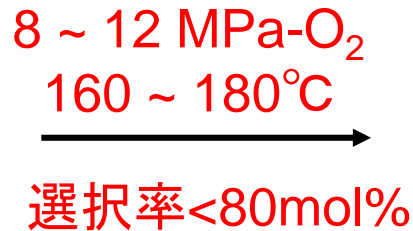
シクロヘキサン酸化によるKAオイルの合成



ナイロン繊維等の
重要な合成中間体
世界年間生産量 **>600万t**

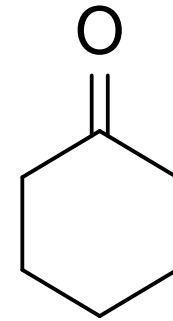


シクロヘキサン



シクロヘキサノール

+



シクロヘキサノン

KAオイル

高温・高圧が必要なエネルギー消費過多プロセス
過酷な条件により反応選択率の向上が困難

高難度の夢の技術

①②はグリーンケミストリーにおける聖杯探しのような至高の目標と表現^[1]

[1] Roger Arthur Sheldon, Isabel Arends, and Ulf Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, 2007, book published by Wiley-VCH

① 安定な飽和炭化水素のC-H結合の直接的な活性化

- ・ 反応工程の低減
- ・ 試薬使用量の低減

～結合解離エネルギー～

C-H : 439 kJ mol⁻¹

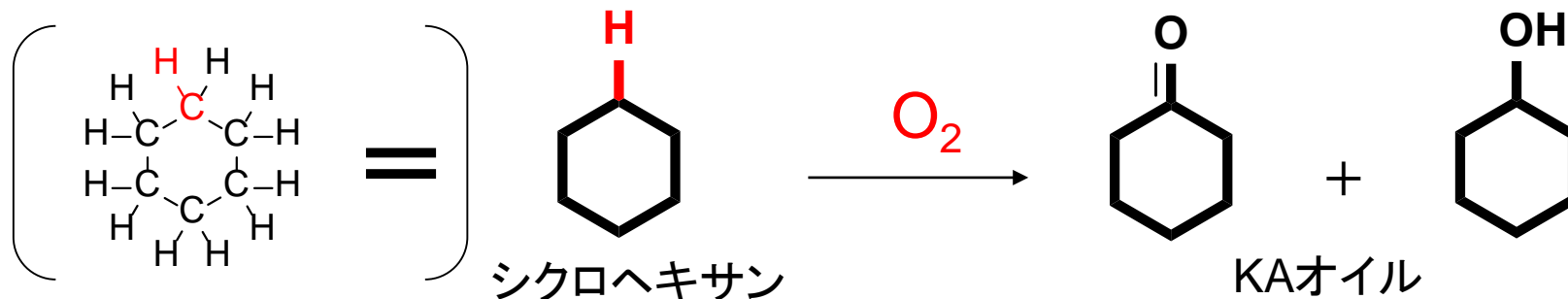
C-I : 238 kJ mol⁻¹

C-Cl : 294 kJ mol⁻¹

C-Br : 350 kJ mol⁻¹

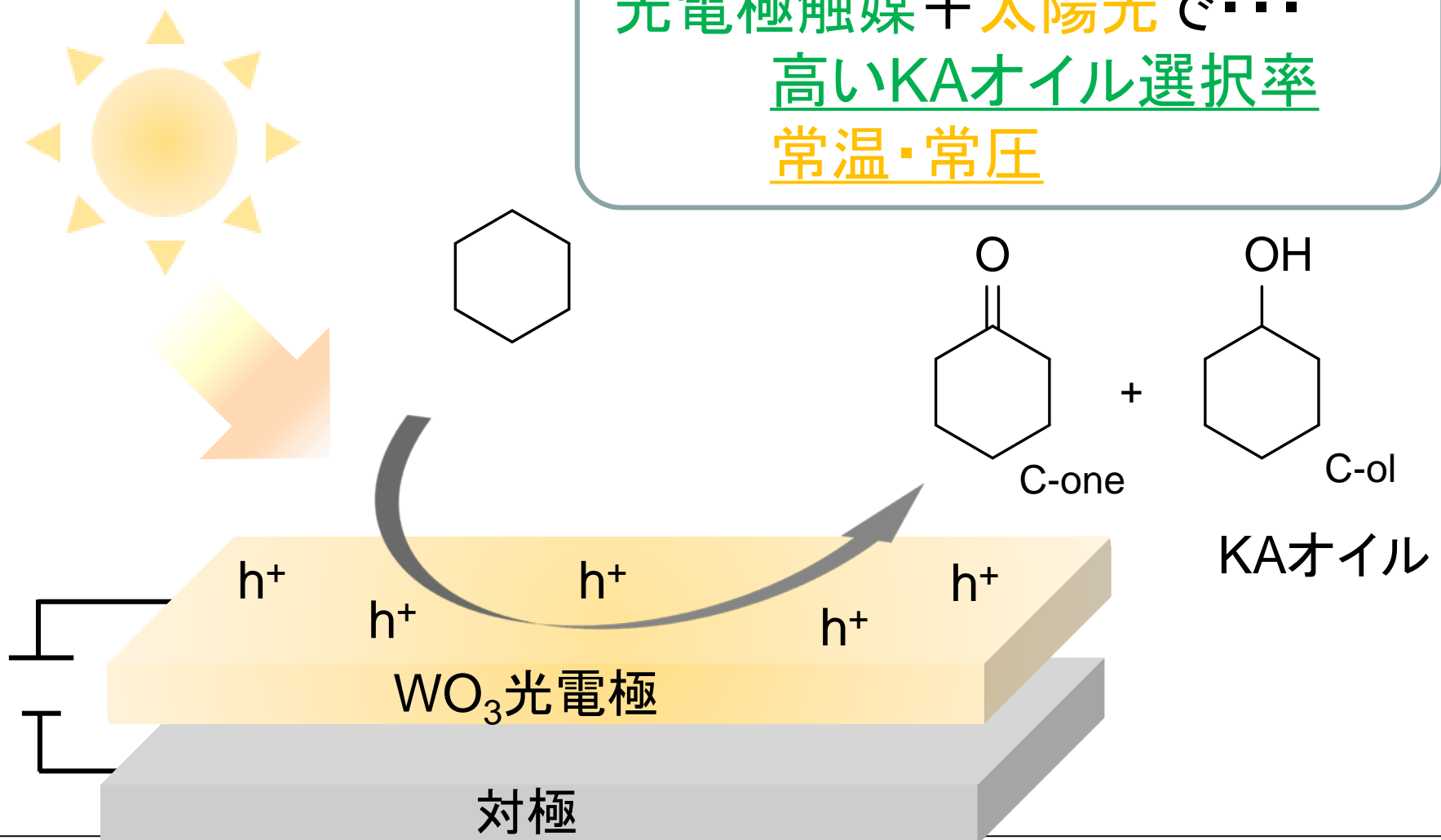
② 酸素の直接的な生成物への取り込み

- ・ 最も安価な酸化剤
- ・ 選択性向上が困難

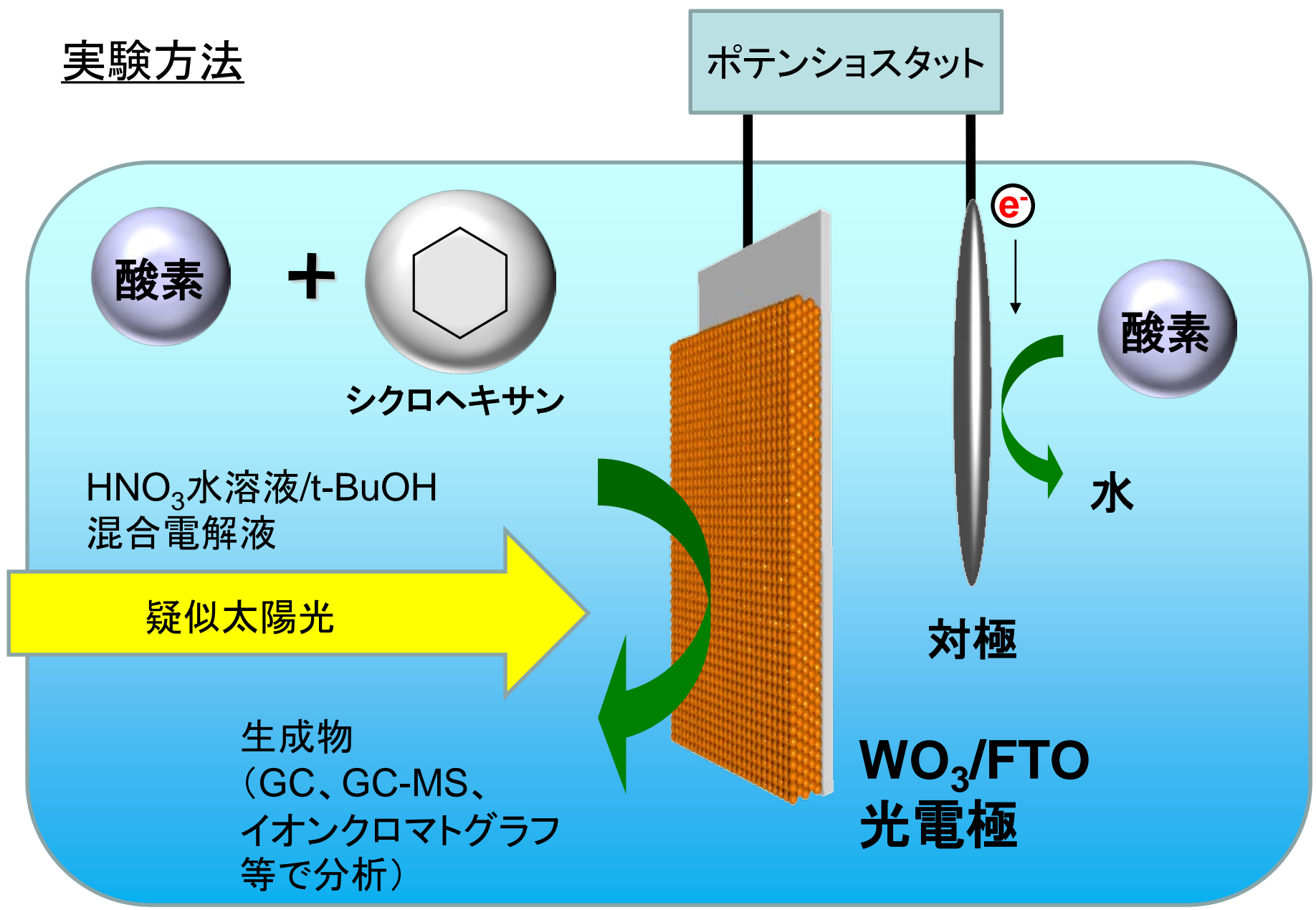


光電気化学的反應による有機変換反応

光電極触媒 + 太陽光で・・・
高いKAオイル選択率
常温・常圧

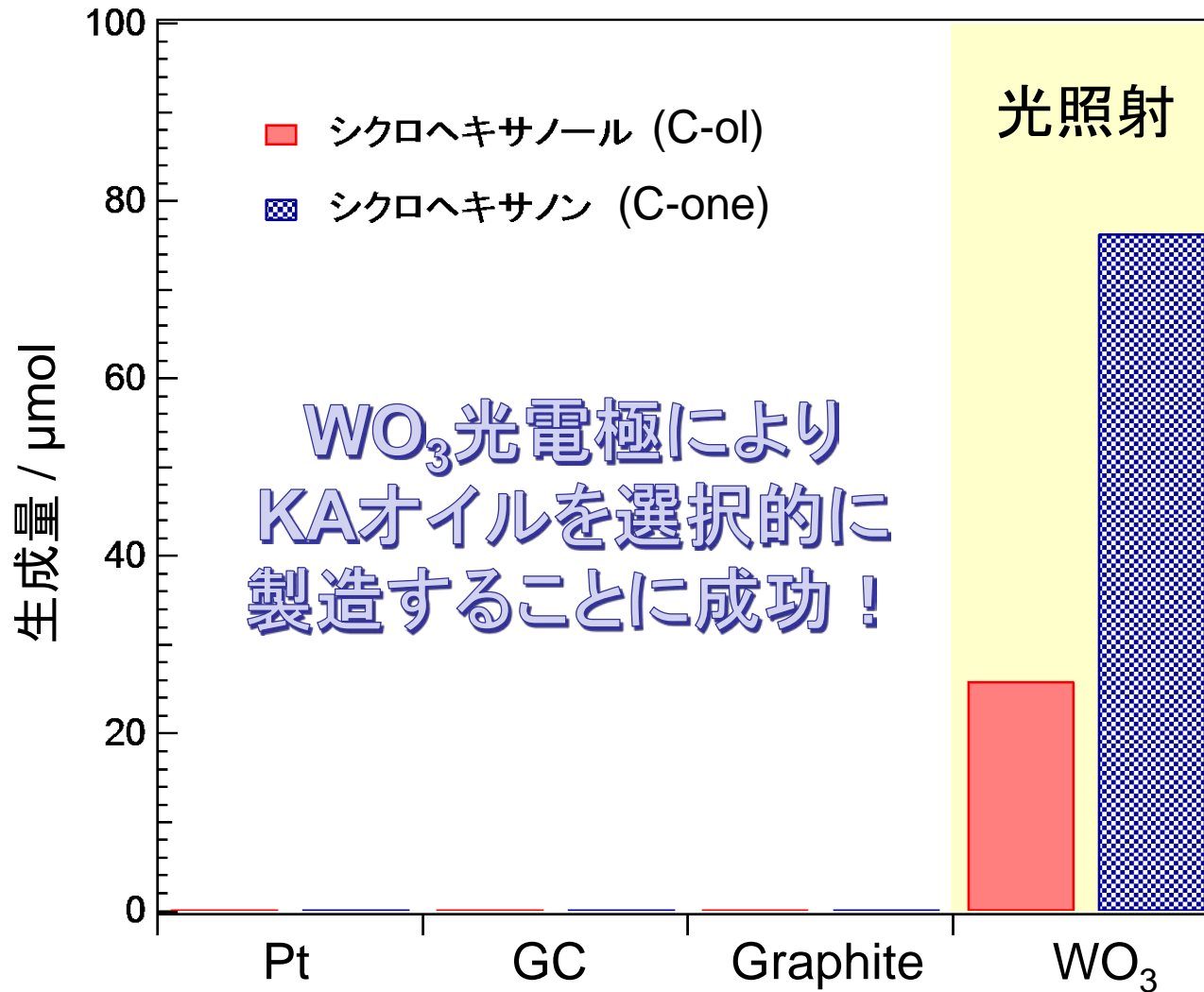


実験方法



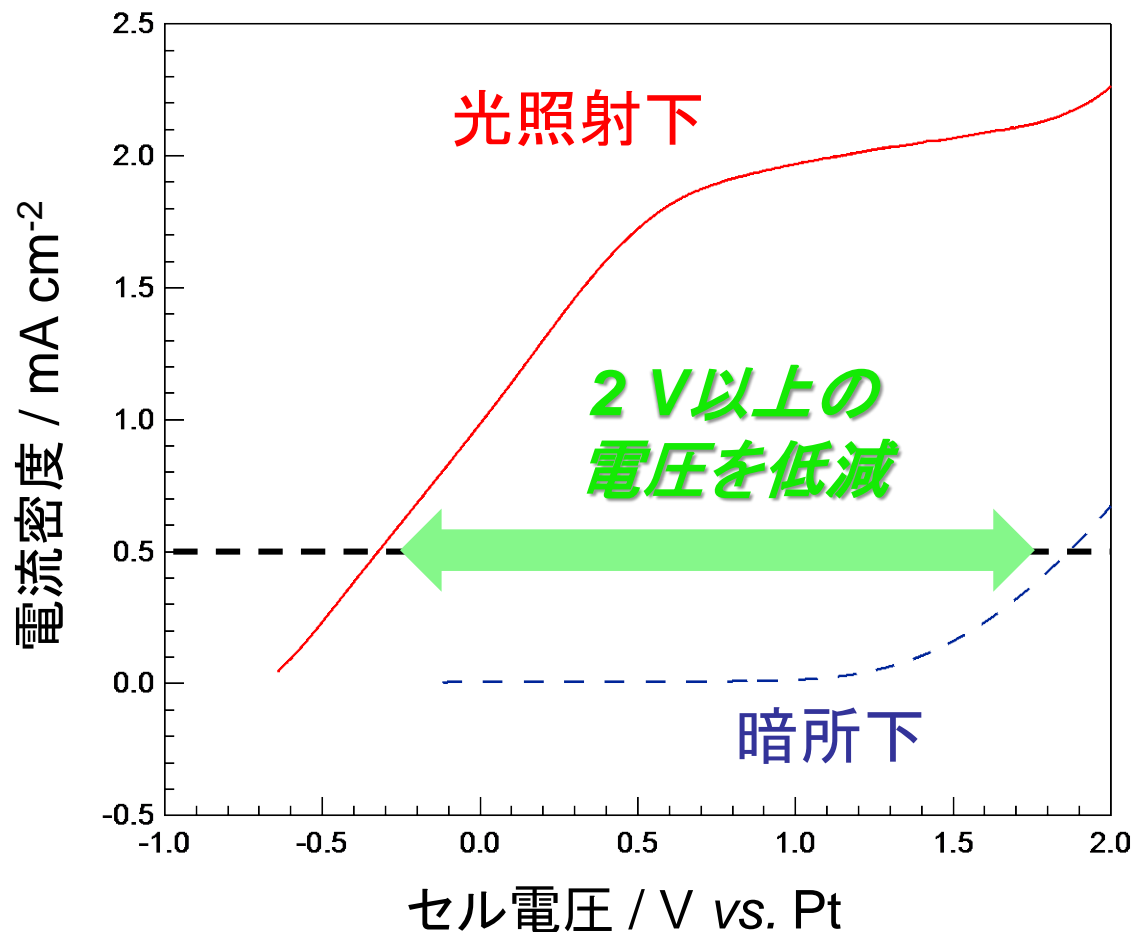
WO₃光電極によるKAオイルの選択的な製造

Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 11238



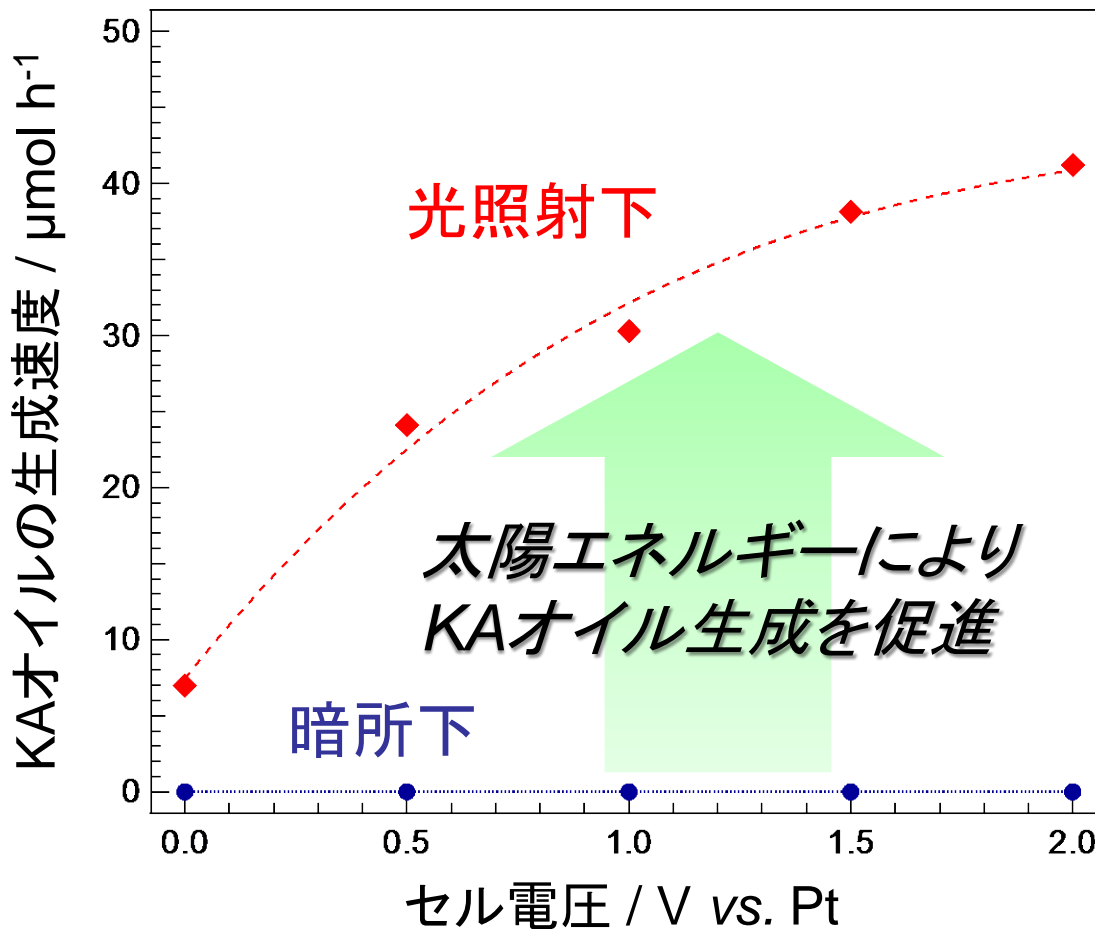
光照射効果の検討

太陽光エネルギーにより必要な電圧が2 V以上低減



外部印加電圧のKAオイル生成速度への影響

低電圧かつ高選択率なKAオイル製造を達成



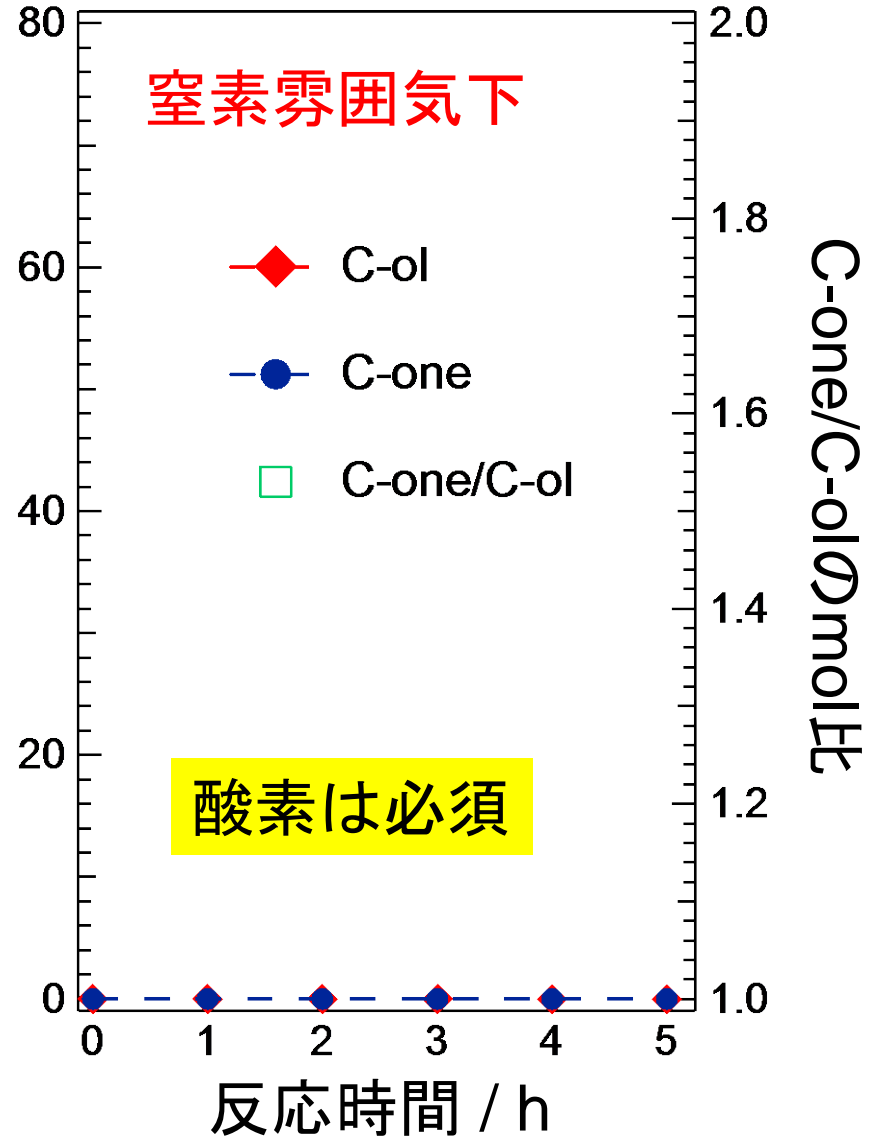
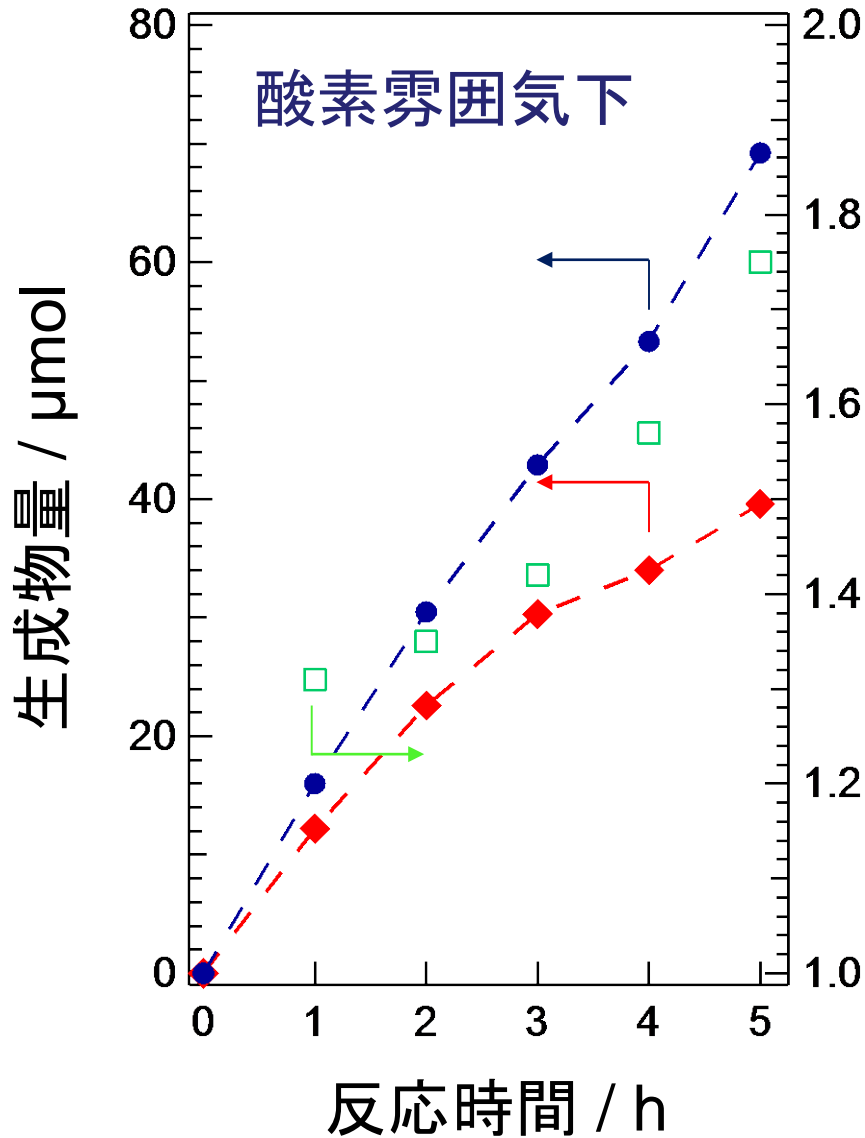
KAオイル生成の選択率

>99mol%

KAオイル生成の
見かけの電流効率

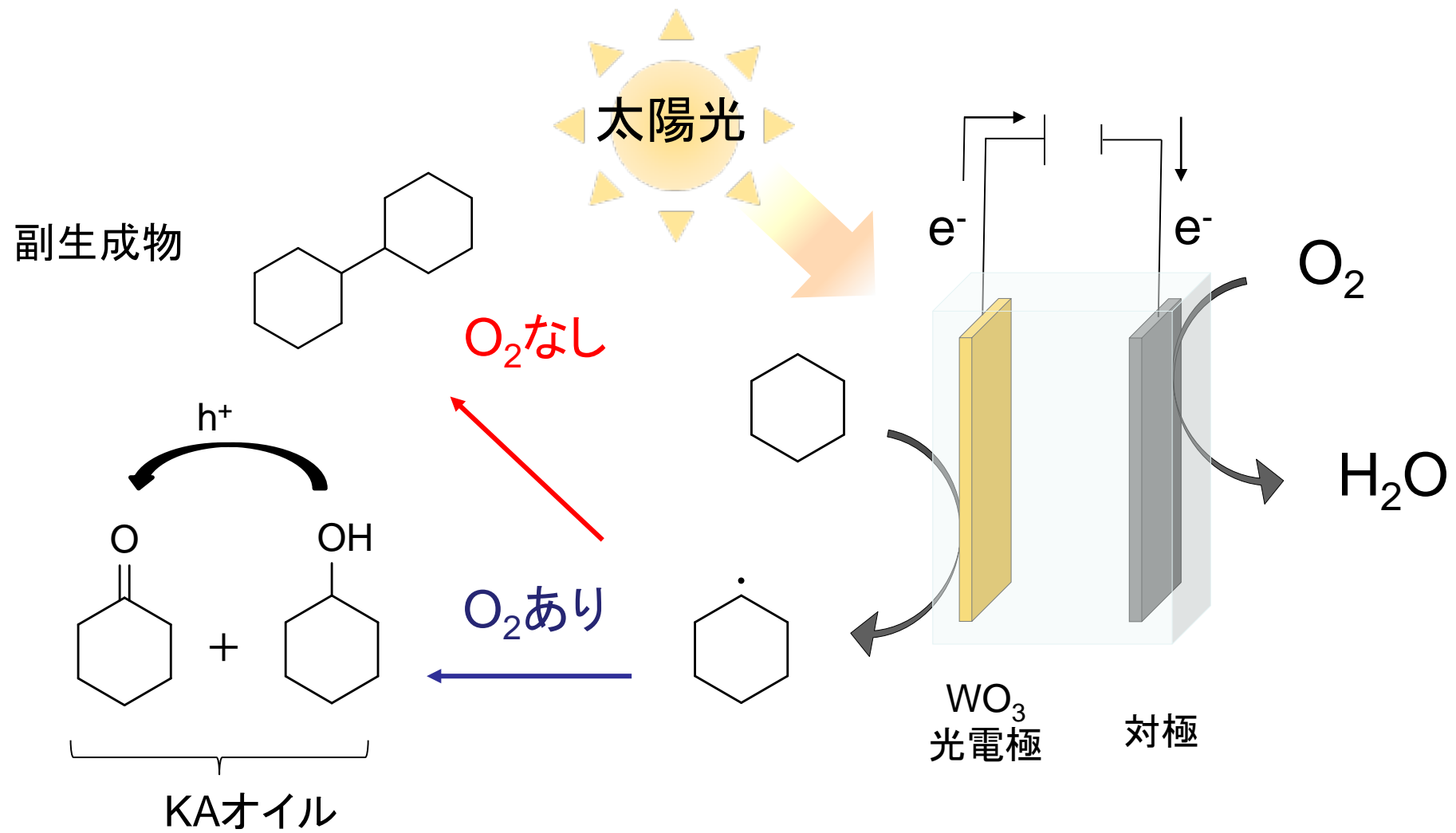
79%

Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 11238



C-one/C-ol比は徐々に増大

反応機構



Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 11238

結言

光電気化学反応システムを用いることで、
わずかな外部印加電圧と太陽光エネルギーから、
シクロヘキサンの酸化によるKAオイル製造に成功した。

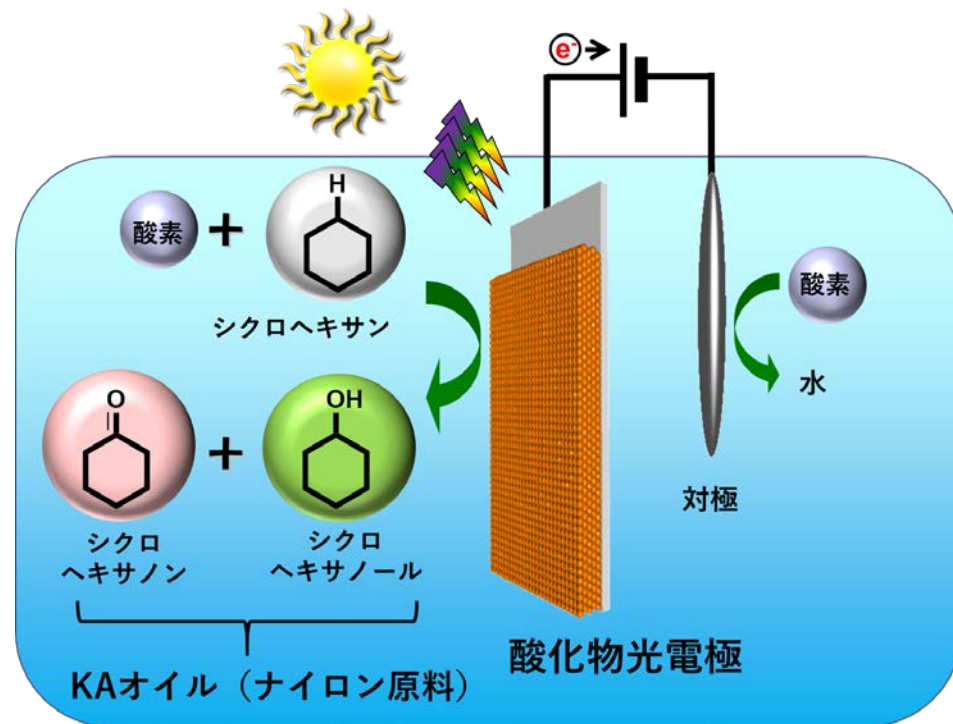
～従来法～

- ・高温, 高压酸素条件
- ・生成物選択性の向上が難しい

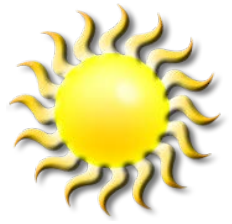


～光電気化学反応システム～

- ・常温, 常圧の温和な条件
- ・高い生成物選択性 (99%)
- ・良好な見かけの電流効率 (79 %)

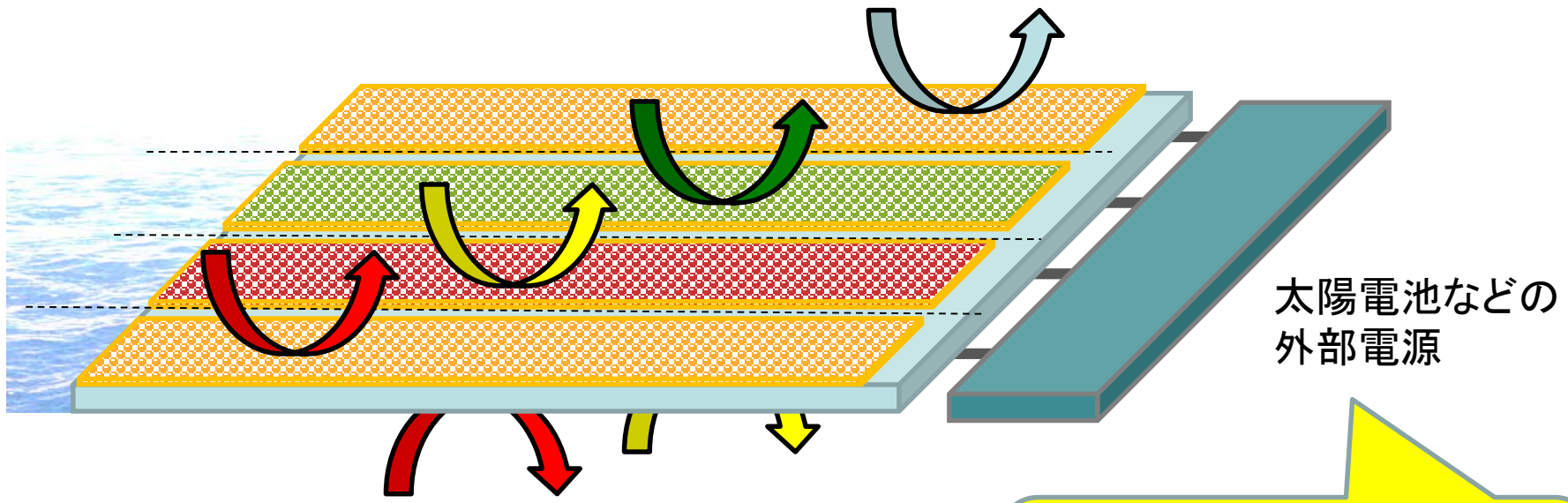


光電気化学コンビナートの新規概念 (人工光合成コンビナート)



多様な高付加価値の有用化成品製造

無機酸化剤、有機酸化剤、繊維原料、医薬品原料

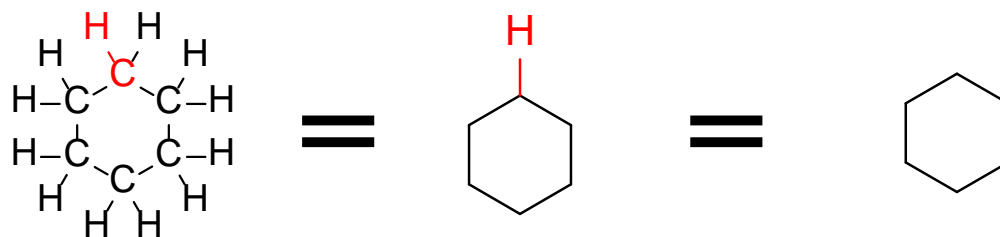


水素、過酸化水素等の還元体製造

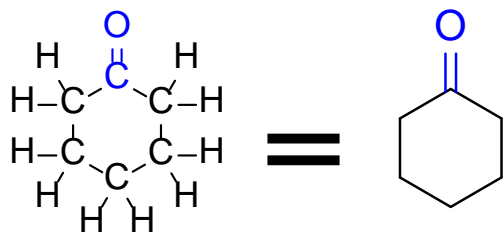
太陽光発電の普及に貢献

参考

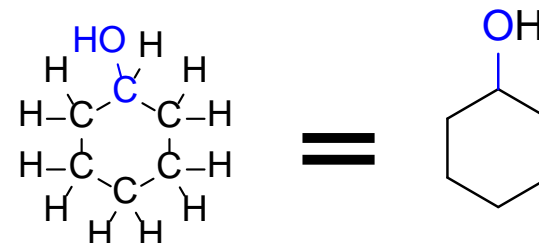
化学式は水素を省略したり、注目する水素だけ強調する表現にする場合がある



シクロヘキサン



シクロヘキサノン(C-one)



シクロヘキサノール(C-ol)