

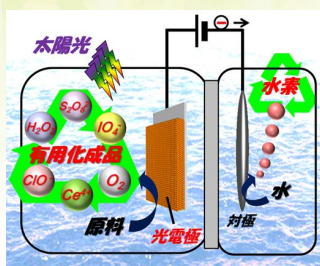
光半導体電極を用いた酸化有機変換反応の開発

館野拓之・三石雄悟・佐山和弘

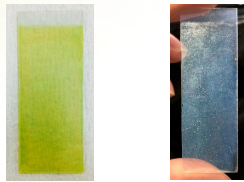
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム

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。



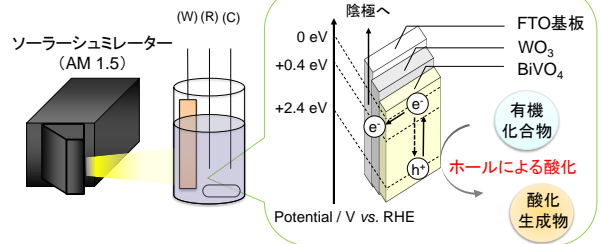
BiVO₄/WO₃光電極 WO₃光電極



太陽光とわずかな電圧から様々な有用化学品を製造

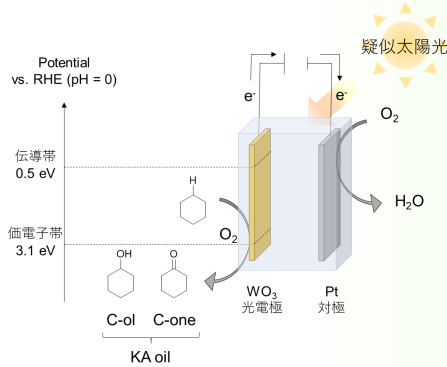
産総研 太陽光発電研究センター 機能性材料チームHPより

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種々の有機化合物の光電解酸化を行った。本反応系では、光化学反応と電気化学反応を組み合わせることで、電圧の印加により反応を制御することを可能としている(図はBiVO₄/WO₃光電極を用いた例)。



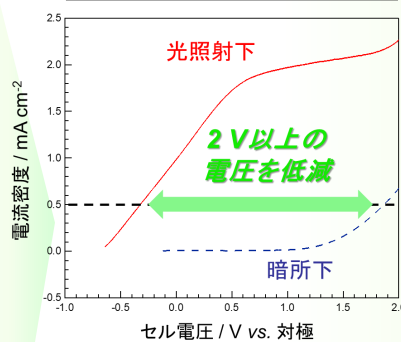
結果

シクロヘキサンの光電解酸化

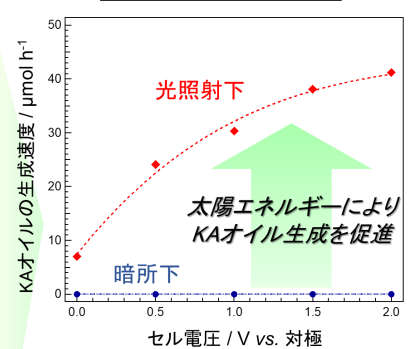


難酸化性の有機化合物として知られるシクロヘキサンを、疑似太陽光照射下、WO₃光アノードを用いて光電気化学的に酸化することで、ナイロン等の前駆体であるKAオイルの合成を行った。

印加電圧低減効果の検討

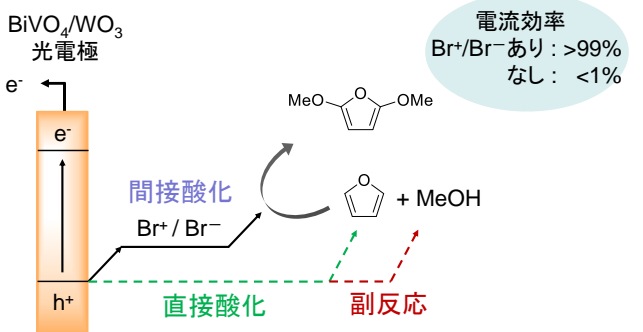


光照射効果の検討



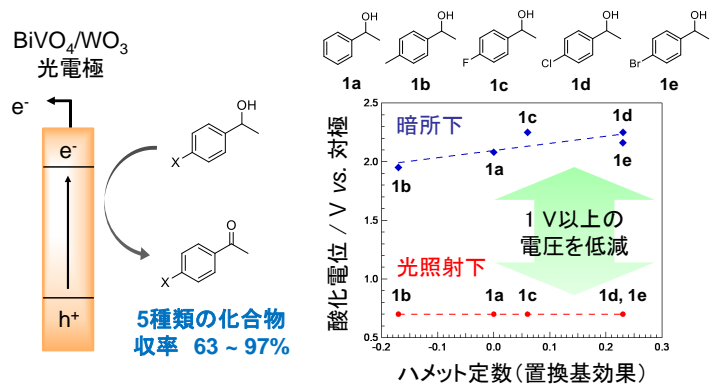
疑似光照射により、KAオイルの生成速度は劇的に向上した。この時のKAオイルの選択性は、99%程度と非常に高い値を示した。

フランの光電解メキシ化



Br⁺/Br⁻をメディエーターとして用いることで、メタノールの酸化などの副反応を抑制し、フランの光電気化学的メキシ化反応を良好な電流効率で行うことに成功した。

ベンジルアルコールの光電解酸化



BiVO₄/WO₃光アノードを用いた光電気化学的酸化反応により、種々のベンジルアルコール類の酸化反応を低電圧で行うことに成功した。

結論

- 光半導体電極を用いることにより、シクロヘキサンやフラン、ベンジルアルコールといった、種々の有機化合物の酸化反応を低電圧かつ高効率で行うことに成功した。
- 本反応では疑似太陽光照射により、酸化生成物の生成速度を劇的に向上させることが可能である。

謝辞・参考文献

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。

- H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4378.
 H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *ChemElectroChem*, **2017**, 4, 3283.
 H. Tateno, S. Iguchi, Y. Miseki, K. Sayama., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 11238.