

Title	Design of Metal-organic Framework (MOF)-based Photocatalysts for the H ₂ Production from Hydrogen Storage Materials
Author(s)	温, 美成
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59586
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (温 美 成 / Meicheng Wen)

Title

Design of Metal-organic Framework (MOF)-based Photocatalysts for the H₂ Production from Hydrogen Storage Materials

(水素貯蔵材料からの水素生成を促進する金属有機構造体を基盤とする光触媒の設計)

Abstract of Thesis

The research work carried out in this PhD thesis was motivated by the increasing environmental problem and energy crisis in our current society. This thesis deals with the design and synthesis of metal nanoparticles supported photoactive MOF based on their unique physical and chemical properties, for catalyzing the reaction of H₂ production from hydrogen storage materials.

Chapter I summarized some recent works in designing of photocatalytic active MOFs for catalysis application. The purpose of this thesis and the outline of this thesis were included in this chapter.

In chapter II, A photo-assisted deposition method was used to effective producing small and highly dispersed Pd metal nanoparticles on the MOF structure. The synthesized Pd nanoparticles within MOF showed higher catalytic activity for H₂ production from ammonia borane than that of sample prepared by conventional impregnation methods.

In chapter III, the photoactive cerium doped chromium based amine-functionalized MOF (CeMIL-101) were successfully synthesized for the first time. The catalytic activity of Pd/CeMIL-101 for photocatalytic H₂ production from ammonia borane was remarkably higher than that of sample without Ce doping under visible light irradiation at ambient temperature.

In chapter IV, bimetallic AuPd nanoparticles were deposited on chromium based amine-functionalized MOF by the impregnation method boosting room-temperature H₂ production from ammonia borane under visible light irradiation.

In chapter V, a novel H₂ production system, which involves porous Pt nanoparticle supported MOF as catalysts and dye molecular as a chlorophyll, was constructed. This system exhibited high activity and strong durability for H₂ production from water under visible light irradiation.

In chapter VI, a synergistic catalyst of plasmonic AuPd nanoparticles supported on titanium doped zirconium based amine-functionalized MOF (UiO-66(Zr_{100-x}Ti_x)) for boosting room-temperature H₂ production from formic acid under visible light irradiation was demonstrated.

Chapter VII, a general way to enhance the catalytic activity of H₂ production from ammonia borane hydrolysis by using non-noble metal nanoparticles supported on MOF was described.

Chapter VIII is the general conclusion of this thesis. A short perspective on the challenges and new directions in the development of highly active MOFs to achieve high photocatalytic activity of H₂ production is also proposed.

The possible mechanism of synergistic effect between MOF and supported metal nanoparticles on the enhancement of photocatalytic performance was elucidated. This thesis shed light on the design and development of highly active metal nanoparticles supported on photoactive porous materials for achieving high catalytic activity of various redox reactions under visible light irradiation.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (温 美 成)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主査	教授	山下 弘巳
	副査	教授	藤本 慎司
	副査	教授	関野 徹
	副査	准教授	森 浩亮

論文審査の結果の要旨

本論文では、金属有機構造体(MOF: metal-organic framework)を光応答性担体とし、これに金属ナノ粒子を固定化した新規可視光応答型光触媒の開発を行い、水素貯蔵材料からの水素生成反応への応用について検討している。

第1章では、本論文の研究背景、目的および各章の概要を述べている。

第2章では、アミノ基含有Ti-MOF(MIL-125(Ti))に、Pdナノ粒子触媒を固定化し、固定化方法がPd粒子のサイズ・配置・化学的狀態に与える影響について検討している。固定化時に用いる溶媒や還元剤の種類により、Pd粒子のサイズや配置は大きく影響され、中でも、溶媒/還元剤の比が重要な役割を果たすことを明らかにしている。

第3章では、水熱合成法でCeを導入したCr-MOF(MIL-101(Cr, Ce))に、Pdナノ粒子を固定化した触媒を開発している。本触媒は、可視光照射下、アンモニアボラン(AB)からの水素生成において高い触媒活性を示し、 Ce^{3+}/Ce^{4+} のレドックスにより酸化剤ヒドロキシルラジカルを効率よく生成することで、高活性を発現することを明らかにしている。

第4章では、アミノ基含有Cr-MOF(MIL-101(Cr))にAu、PdおよびAuPd合金ナノ粒子を固定化し、ABからの水素生成への応用を検討している。Au、Pd触媒に比べ、AuPd合金ナノ粒子触媒は可視光照射下で顕著な活性向上を示し、MOF自身とAuPdのプラズモン共鳴に由来する可視光吸収により、電子密度の高いPd種が形成され活性化することを明らかにしている。

第5章では、アミノ基含有Cr-MOF(MIL-101(Cr))にPtナノ粒子を固定化し、ローダミンB色素を光増感剤に用いた水からの水素生成を検討している。高分散担持されたPtナノ粒子とMIL-101(Cr)骨格内に導入された配位不飽和なCr種の存在により、光照射によって色素からPtに励起電子が効率よく伝達することで、高活性を示すことを明らかにしている。

第6章では、Ti導入Zr-MOF(UiO-66(Zr, Ti))にAuPd合金ナノ粒子を固定化し、可視光照射下でのギ酸からの水素生成を検討している。ギ酸の同位体を用いた実験により、O-HとC-H結合開裂が重要な素過程であり、MOFのアミノ基およびAuPdのプラズモン光吸収の存在により生成する電子密度の高いPd種が活性種になることを明らかにしている。

第7章では、アミノ基含有Cr-MOF(MIL-101(Cr))に固定化したCuナノ粒子が、ABからの水素生成において、可視光照射下で大きく触媒活性を向上することを確認している。MOF-Cuナノ粒子間に働く協奏作用によるABの活性化と、ラジカル種(ヒドロキシルラジカルなど)、電子密度の高いCu種の形成が高活性化の原因であることを明らかにしている。

第8章では、本論文の総括を行っている。

以上のように、本論文は金属有機構造体(MOF)を光応答性担体とし、金属ナノ粒子を固定化した新規可視光応答型光触媒の合成と作用機構解明を行っている。本技術は、可視光照射下で活性を示し、太陽光を利用できる光触媒の開発に有意義な指針を与えることから、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。