



Title	Development of Photocatalysts Based on Inorganic-Organic Composite Materials for Hydrogen Peroxide Production Utilizing Solar Energy
Author(s)	井坂, 祐輔
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72389
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (井 坂 祐 輔)	
論文題名	Development of Photocatalysts Based on Inorganic-Organic Composite Materials for Hydrogen Peroxide Production Utilizing Solar Energy (太陽光エネルギーを利用して過酸化水素を製造する無機-有機複合材料を基盤とした光触媒の開発)
論文内容の要旨 化石燃料は枯渇性であり、また貴重な化学原料でもある。化石燃料の消費によるCO₂大気濃度の向上、それに伴う気候変動が顕在化する中、再生可能エネルギーの実用化が強く望まれている。この再生可能エネルギーは、高エネルギー密度を持つと共に貯蔵・運搬・利用が簡便で、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用して合成することが理想である。本研究では燃料として過酸化水素(H₂O₂)に着目した。常温常圧で液体であるH₂O₂は高エネルギー密度と簡便な貯蔵・運搬・利用を両立する理想的燃料である。1室型H₂O₂燃料電池は省コスト省スペースが実現できる。H₂O₂は水の酸化により得た電子を用いて酸素を2電子還元することで水と酸素から合成できる。そこで、高効率な水の酸化触媒であるイリジウム水酸化物をより効率よく利用する手法の開発や、安価な金属からなる高活性な水の酸化触媒の開発を行った(第2章、第3章)。H₂O₂を効率よく生成するためには、H₂O₂の酸化や還元、不均化などによる分解を防ぐ手法の開発が必要である。そこで2室型の反応系を用い、水の酸化とH₂O₂の生成を別室で進行させることで水の酸化触媒によるH₂O₂の酸化的分解を防ぎ、高効率にH₂O₂を生成できる触媒系の構築を行った(第4章)。さらに、Metal-Organic Framework(MOF)と呼ばれる不均一系材料を光触媒として用いる不均一触媒系を構築した(第5章)。また、このMOFを水/ベンジルアルコール(BA) 2相系に応用することで、生成したH₂O₂とベンズアルデヒドが自発的に分離される触媒系を構築し、その触媒活性がMOFの疎水化により大きく向上することを見出した(第6章)。さらに空隙中にRu錯体を含むMOFを用いることで、光触媒反応が高効率化することを見出した(第7章)。 【第1章】研究背景、研究目的および論文の構成について説明した。 【第2章】イリジウム錯体をルテニウム錯体([Ru(Me₂phen)₃]²⁺)と組み合わせた水と酸素からのH₂O₂生成系の構築を行った。[Ir(Cp*)(H₂O)₃]²⁺を用いると系中でボトムアップ的に得られたIr(OH)₃ナノ粒子が高いH₂O₂生成触媒活性を示した。NiFe₂O₄を用いた場合には粒径の大きいNiFe₂O₄粒子から粒径の小さく活性の高いNiFe₂O₄ナノ粒子がトップダウン的に生成し、これを水の酸化触媒とすると高効率にH₂O₂が生成した。 【第3章】様々な金属を含むシアノ架橋集積型金属錯体を水の酸化触媒としてH₂O₂生成を行うと、Fe₃[Co(CN)₆]₃やCo₃[Co(CN)₆]₃を用いた場合に高効率にH₂O₂が生成した。これらの構造を元に合成した(Fe_{1-x}Co_x)₃[Co(CN)₆]₃を用いるとx = 0.25の時に触媒活性が最大となった。これはコバルトによって集積型錯体を電子豊富にして活性種である鉄オキソ種を安定化する鉄イオンとコバルトイオンとの相乗効果による効果であると考えられる。 【第4章】各種ルテニウム錯体([Ru((MeO)₂bpy)₃]²⁺, [Ru(Me₂phen)₃]²⁺)の水溶液にカーボンメッシュ電極を浸漬し可視光照射を行うと酸素の還元反応が進行し、H₂O₂が生成した。これと半導体電極(BiVO₄, WO₃)を組み合わせた触媒系を用いると両室への可視光照射下で水を電子源としてH₂O₂が生成することがわかった。 【第5章】チタン酸化物クラスター(Ti₈O₈(OH)₄)間を2-アミノテレフタル酸が繋いだ構造を持つ有機金属構造体(MOF)であるMIL-125-NH₂のH₂O₂生成への応用を試みた。ベンジルアルコールとMIL-125-NH₂を含むアセトニトリル懸濁液に可視光照射を行うとH₂O₂とベンズアルデヒドが生成した。Ni を担持したNi/MIL-125-NH₂を用いた場合のH₂O₂生成選択性は90%を超え、Ni種の担持によりH₂O₂生成の選択性が向上することがわかった。 【第6章】本章では、水/ベンジルアルコール(BA)の2相よりなる反応系を用いることで、生成物が自発的に分離される触媒系の構築を行った。MIL-125-NH₂を水/BAの2相系に加えると水相に選択的に分散し、疎水化したアルキル化MIL-125-NH₂はBA相に選択的に分散した。これらの系に可視光照射を行うと、水相のみにH₂O₂、BA相のみにベンズアルデヒドが得られた。また、水相条件を最適化することにより、その活性は著しく向上した。 【第7章】MIL-125-NH₂の有する空隙中に[Ru(bpy)₃]²⁺を内包することにより、高効率に可視光を吸収できるRu(bpy)₃@MIL-125-NH₂を合成した。可視光照射下での酸素を酸化剤とするBAの酸化反応において、Ru(bpy)₃@MIL-125-NH₂はMIL-125-NH₂を大きく凌駕する触媒活性を示した。 【第8章】本博士学位論文の総括を行った。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (井 坂 祐 輔)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	関野 徹

論文審査の結果の要旨

本博士論文研究は、可視光照射下で酸素還元により過酸化水素を生じる高効率な光触媒系を構築することを目的に行われた。過酸化水素はコンパクトで安価な 1 室型燃料電池に用いることのできる液体燃料であり、その光触媒的合成が近年盛んに研究されている。本論文は以下のように要約される。

(1) Ru 錯体を光触媒として用い、水の酸化触媒として $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエン) 錯体を用いた水と酸素からの過酸化水素生成系を構築した。系中で Ir 錯体が分解し、 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ナノ粒子を生ずることを見出した。生じた $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ナノ粒子はその粒径が非常に小さいため、 H_2IrCl_6 を前駆体として合成した $\text{Ir}(\text{OH})_3$ に比べて非常に高い活性を示した。 NiFe_2O_4 を水の酸化触媒として用いた場合にも光触媒的な過酸化水素の生成が確認された。 NiFe_2O_4 を酸性水溶液で処理することにより粒径を縮小し、触媒活性を向上できることを見出した。

(2) シアノ架橋金属錯体を水の酸化触媒、Ru 錯体を光触媒として用いる水と酸素からの光触媒的過酸化水素生成系の構築を行った。この時、シアノ配位子の C 側に Co、N 側に Co か Fe を含む錯体が高効率な水の酸化触媒として働くことを見出した。また、N 側に Co や Fe を適切な比で含むシアノ架橋金属錯体は非常に高い触媒活性を示すことを見出し、そのメカニズムについても考察した。

(3) 2 室からなる反応容器を用いて光触媒的過酸化水素生成系の構築を行った。この 2 室系は片側に水の酸化触媒として n 型半導体電極、もう片方にカーボンメッシュ電極を含み、両電極は電気的に接続されている。本 2 室系のカーボンメッシュ電極側に Ru 錯体溶液を加え、半導体と Ru 錯体に光照射を行うと過酸化水素の生成が確認された。生成した過酸化水素と水の酸化触媒が物理的に離れていることから、非常に高効率な過酸化水素生成が実現された。

(4) Metal-Organic Framework (MOF) の一種である MIL-125- NH_2 を光触媒とする過酸化水素生成系を構築した。本反応系においては可視光照射下で酸素還元により過酸化水素、ベンジルアルコール酸化によりベンズアルデヒドが生成した。その触媒活性は MOF 上への NiO ナノ粒子の担持により著しく向上した。担持された NiO ナノ粒子は中間体である $\text{O}_2^{\cdot-}$ 種の不均化による過酸化水素の生成を触媒することで活性向上に寄与していることを明らかにした。

(5) MIL-125- NH_2 を有機化学的手法を用いて疎水化し、水相とベンジルアルコール相(油層)の 2 相よりなる触媒系に供した。この 2 相系は可視光照射下で水相に過酸化水素、油層にベンズアルデヒドを生じ、2 種の生成物の自発的分離が可能になった。水相として酸性溶液や飽和 NaCl 水溶液を用いることで触媒活性やその寿命が向上することが明らかとなった。水相の容量を減少することで、簡便に生成した過酸化水素が濃縮できることもわかった。

(6) MIL-125- NH_2 の有する空隙中に Ru 錯体を含有することにより、酸素を酸化剤とする、可視光照射下でのベンジルアルコール酸化触媒活性が著しく向上することを見出した。活性向上のメカニズムについて検討し、MIL-125- NH_2 と Ru 錯体の協働効果によるものであることを見出した。

以上のように、本論文は光触媒的過酸化水素生成系の構築やその高効率化のための独創的な手法を報告しており、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。