



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Development of the Metal–Organic Frameworks-Based Photocatalysts for Hydrogen Peroxide Production from Dioxygen Reduction                             |
| Author(s)    | Chen, Xiaolang  |
| Citation     | 大阪大学, 2021, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/85380">https://hdl.handle.net/11094/85380</a>   |
| 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。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (CHEN XIAOLANG)

Title

Development of the Metal–Organic Frameworks-Based Photocatalysts  
for Hydrogen Peroxide Production from Dioxygen Reduction  
(酸素還元により過酸化水素を製造する  
金属有機構造体を基盤とした光触媒の開発)

## Abstract of Thesis

Metal–organic frameworks (MOFs) are a class of porous materials that constructed by the inorganic metal oxide clusters and the organic linkers. The semiconductor-like character of MOFs makes it possible to use MOFs as efficient photocatalysts in photochemical reactions. MOFs as photocatalysts have some structural advantages such as highly tunable pore size and crystalline structure, great crystallinity, large surface areas, diversified and tailorble structures, etc. Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) is an important oxidant, clean fuel and energy carrier. Thus, MOFs-based photocatalysts for  $H_2O_2$  production from  $O_2$  are developed in this thesis.

In Chapter I, MOFs materials including its definition, structural characteristics, physicochemical semiconductor-like character, and its use advantages in photocatalysis were introduced. The state-of-art work in the photocatalytic  $H_2O_2$  production were also discussed. Two main problems faced by photocatalytic materials: (1) the recombination of photogenerated electron–hole pairs and (2) the insufficient utilization rate of visible-light, were demonstrated. The purpose and outline of this thesis were also introduced.

In Chapter II, a photosensitizing ligand, 4,4',4'',4'''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayl)tetrabenzoic acid (L2) was introduced in MIL-125, forming L2-functionalized MIL-125 (MIL-125-L2), which achieved a high photoactivity of  $H_2O_2$  production from  $O_2$  reduction under visible-light irradiation with triethanolamine as a sacrificial agent. Such photoactivity can be attributed to the unique visible-light absorption of L2, which is originated from its extended  $\pi$ -electron system, making MIL-125-L2 a visible-light-driven photocatalyst.

In Chapter III, a hydrophobic  $Ti^{4+}$  doped Zr-based MOF with different Ti content, in which its metal Zr clusters were alkylated by the octadecylphosphonic acid, was synthesized and used for photocatalytic  $H_2O_2$  production in a two-phase system (water/benzyl alcohol). It allows the formation of  $H_2O_2$  in the water phase, and the dispersion of MOFs in the organic phase, respectively. The hydrophobic  $Ti^{4+}$  doped Zr-based MOF exhibited a remarkably enhanced photoactivity of  $H_2O_2$  production under visible-light irradiation. The enhanced photoactivity is attributed to the effective  $Ti^{4+}$ -doping and the unique hydrophobic nature of the catalyst.  $Ti^{4+}$  species played the role of effectively promoting the electron transfer from photoexcited linkers of MOFs to  $Ti^{4+}$  species, inhibiting the recombination of photogenerated  $e^-$ – $h^+$  pairs in the hydrophobic MOFs matrix. The unique hydrophobic nature prevented decomposition of  $H_2O_2$  by spatial separation of the MOFs and the  $H_2O_2$ .

In Chapter IV, a hydrophobic  $Fe^{3+}$  doped Zr-based MOFs, in which its metal Zr clusters were alkylated by the octadecylphosphonic acid, was prepared and used for photocatalytic  $H_2O_2$  production in the aforementioned two-phase system. This hydrophobic  $Fe^{3+}$  doped Zr-based MOFs exhibited a high photoactivity of  $H_2O_2$  production under visible-light irradiation while the pristine Zr-MOF did not show any photoactivity. Such high photoactivity is attributed to the  $Fe^{3+}$ -doping and unique hydrophobicity of MOFs. The doped  $Fe^{3+}$  ions conferred Zr-MOFs with visible-light absorption, and acted as an electron donor for  $O_2$  reduction to  $H_2O_2$ . The unique hydrophobicity inhibited the Fenton-like reaction induced by  $Fe^{3+}$  ions via spatial separation of the MOFs and the  $H_2O_2$ .

In Chapter V, a heterojunction between the MIL-125-NH<sub>2</sub> and perylene tetracarboxylic diimides (PDI) was designed by modification of the PDI upon the MOFs (MIL-125-PDI) to promote the photogenerated charge separation between MOFs and PDI. The well-matched band gaps and redox potentials between the PDI and the MOFs are suitable for the  $O_2$  reduction to  $H_2O_2$  and the  $H_2O$  oxidation to  $O_2$ . As a result, a significant enhancement of activity over photocatalytic  $H_2O_2$  production from  $H_2O$  and  $O_2$  was realized.

Finally, the overall conclusions of present thesis are described in Chapter VI.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

|                       |   |
|-----------------------|---|
| 氏 名 ( CHEN XIAOLANG ) |   |
|                       | (職) 氏 名   |
| 論文審査担当者               | 主査 教授 山下 弘巳<br>副査 教授 藤原 康文<br>副査 教授 関野 徹<br>副査 准教授 森 浩亮<br>副査 准教授 萩原 泰隆 |

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、酸素(O<sub>2</sub>)の還元反応による過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)製造をターゲットとし、従来光触媒で課題となっている、i)光生成された電子正孔対の再結合とii)不十分な可視光の利用効率を克服するため、金属有機構造体(MOF)を基盤とした可視光応答性光触媒の開発を行っている。本論文は以下のように要約される。

- 1) 光増感配位子である 4,4',4'',4'''-(ピレン-1,3,6,8-テトライル) テトラ安息香酸 (L2) を MOF(MIL-125)の合成中に導入することにより、L2 で修飾された MIL-125-L2 を合成している。また、可視光照射下、トリエタノールアミンを犠牲剤とした O<sub>2</sub> 還元反応による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成において、高い光触媒活性を示すを見出している。未修飾の MIL-125 では、本反応は進行しないことから、光触媒活性の発現は、L2 独特の大きな芳香環由来の拡張  $\pi$  電子系に起因することを明らかにしている。
- 2) 金属 Zr クラスター部位の一部を Ti<sup>4+</sup>で置換し、さらにオクタデシルホスホン酸によって修飾した新規光触媒を合成し、水(H<sub>2</sub>O)とベンジルアルコールで構成される 2 相系での光触媒的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 製造に適用している。合成した疎水性 Ti<sup>4+</sup>ドープ Zr-MOF は、可視光照射下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成に高い光触媒活性を示すを見出している。また、ドープした Ti<sup>4+</sup>種が、MOF の光励起リンカーから Ti<sup>4+</sup>種への電子移動を効果的に促進すること、および MOF マトリックスで光生成された e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>ペアの再結合が抑制されることが高活性発現の要因であることを明らかにしている。一方で、疎水性を付与することで、MOF と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を空間的に分離でき、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解が抑制されることも見出している。
- 3) 金属 Zr クラスター部位の一部を Fe<sup>3+</sup>で置換し、さらにオクタデシルホスホン酸で修飾した疎水性 Fe<sup>3+</sup>ドープ Zr-MOF を調製し、2 相系での光触媒的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成について評価している。ドープされた Fe<sup>3+</sup>イオンが、Zr-MOF の可視光吸収サイトとなるだけでなく、O<sub>2</sub> 還元の電子供与体として機能することで可視光照射下での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成に高い活性を示すを見出している。さらに疎水性を付与することで、MOF と生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が空間的に分離され、Fe<sup>3+</sup>イオンによって誘発されるフェントン反応が抑制されることも明らかにしている。
- 4) MIL-125-NH<sub>2</sub> に、有機半導体のペリレンテトラカルボン酸ジイミド(PDI)を修飾した MIL-125-PDI 光触媒を開発し、H<sub>2</sub>O を還元剤とした光触媒的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 製造を達成している。PDI と MOF のバンドギャップと酸化還元電位はよく一致しており、可視光照射下で PDI の LUMO から MOF の LUMO への光生成した e<sup>-</sup>の移動、および MOF の HOMO から PDI の HOMO への光生成した h<sup>+</sup>の移動により電荷分離が促進され、これにより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成における活性の大幅な向上が実現できることを明らかにしている。

以上のように、本論文では、(a) 新しい光増感配位子の導入、(b) ヘテロ金属のドーピングまたは修飾、および (c) ヘテロ接合の構築の観点から、MOFを基盤とした新規光触媒を開発することに成功している。さらに、O<sub>2</sub> 還元反応による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成に有効であることを見出しており、材料工学分野、触媒科学分野の基礎・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。