



Title	Structural Design of Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production
Author(s)	近藤, 吉史
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/91932
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 (近藤 吉史)	
論文題名	Structural Design of Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production (光触媒的過酸化水素生成を目的とした金属有機構造体の構造設計)
論文内容の要旨 過酸化水素(H_2O_2)は環境にやさしい酸化剤として広く利用されている。さらにH_2O_2は常温常圧で液体であるため、高エネルギー密度と貯蔵・運搬・利用が簡便なクリーンな燃料として注目されている。本論文では、光エネルギーによるH_2O_2製造を駆動する光触媒材料として、金属有機構造体(Metal-Organic Framework; MOF)に着目した。MOFは金属酸化物クラスター間が有機リンカーに架橋されることによって構築される多孔質材料である。MOFは高表面積や規則的な細孔構造を有するだけでなく、既存の材料を凌ぐ設計柔軟性を備えている。これらの特長から、様々な反応に対して効率的な光触媒として機能することが期待されている。MOF光触媒を用いたH_2O_2生成が検討されているが、MOFの安定性や高いH_2O_2分解特性から、酸素と水からのH_2O_2生成は依然として困難である。本論文では、MOF構造の設計柔軟性を活かし、酸素と水からのH_2O_2製造を指向した新規MOF光触媒の開発を目指した。 第1章では、光触媒を用いたH_2O_2生成反応に関する基本的な反応機構や触媒設計、その応用に関して概説した。MOFsの定義や基本的な構造、物理化学的特性、およびMOFの光触媒応用について述べた。さらに、MOFを用いたH_2O_2生成反応の最新の研究動向とMOF光触媒が直面する2つの主な課題: (1) MOFの構造安定性と(2) H_2O_2分解特性について記述した。また、本論文の目的および各章の概要を記した。 第2章では、MOFの構造欠陥に着目し、構造欠陥が光触媒的H_2O_2生成反応にもたらす効果について検討した。ソルボサーマル合成時に酢酸を添加することにより、Zr-MOF内に有機リンカーの代わりにアセテートが架橋されたリンカー欠陥が導入された。適度な量のリンカー欠陥をZr-MOF構造内へ導入することにより、H_2O_2生成量が大幅に増加することを見出した。実験および計算による検討から、光触媒特性の向上に加え、アセテートが架橋したリンカー欠陥がH_2O_2とMOFとの反応性を低減し、生成したH_2O_2の分解を抑制したことに起因すると推察した。 第3章では、リンカー欠陥を導入したHf-MOFを調製し、光触媒的H_2O_2生成反応へ応用した。Hf-MOFにおいてもリンカー欠陥を導入することにより、H_2O_2生成量が大幅に増加した。これはリンカーの非放射性緩和過程が抑制されたことによる反応速度の促進とH_2O_2分解抑制効果によるものだと考えられる。さらにリンカー欠陥量を最適化したMOFに対してNi助触媒の担持を行った。リンカー欠陥とNi助触媒担持を組み合わせることにより、酸素と水からのH_2O_2生成反応での大幅な活性向上が見られた。前述のリンカー欠陥の反応促進効果に加え、Ni助触媒の電荷分離効果と選択的な水の二電子酸化反応の進行が協奏的に働いたためであると推察した。 第4章では、MOFの金属酸化物クラスターを構成する金属種の最適化を行った。H_2O_2生成反応では光触媒によるH_2O_2の分解は避けられない課題であり、既存のMOF光触媒では生成したH_2O_2の60%以上は反応系中で分解している。本章では、H_2O_2との反応性の低いアルミニウム酸化物に着目し、アミン修飾Al-MOFを用いたH_2O_2生成反応について検討した。Al-MOFのトポロジーがH_2O_2生成活性に大きく影響し、Al-MIL-101-NH₂が最も高い活性を示した。これはAl-MOF構造の違いにより、Al-MOFの酸化還元電位が異なることや、クラスターのルイス酸点が酸素還元反応を促進させていることに起因すると推察した。また、Al-MIL-101-NH₂は他の金属種から構成されるMIL-101-NH₂と比較しても、H_2O_2分解特性が非常に低く、既存のMOF触媒を大きく上回るH_2O_2選択性を示した。 第5章では、Al-MOFの中でも高い構造安定性と優れた光吸収特性を持つピレン環やポルフィリン環を有する有機リンカーから構成されるAl-MOFに着目した。さらに、それらの2種類の有機リンカーを組み合わせることで、ピレン環を有するリンカーがドナー、ポルフィリン間を有するリンカーがアクセプターとして働く。そこでMOF構造内でリンカー・リンカー間のエネルギー移動を期待し、2種類の有機リンカーを混合したAl-MOFを合成した。MOF内の混合リンカーの含有割合は仕込み量と同程度の割合で導入された。本触媒を用いることで、添加剤を必要としない純水中での酸素と水からのH_2O_2生成を実現した。さらに2種類のリンカーを混合させることで、H_2O_2生成量の大幅な向上が見られた。この活性向上はリンカー・リンカー間の効率的なエネルギー移動に起因すると推察した。 第6章では、本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 (近 藤 吉 史)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	藤原 康文
	副 査	教授	関野 徹
	副 査	准教授	森 浩亮
	副 査	准教授	栗原 泰隆

論文審査の結果の要旨

本論文では、過酸化水素(H_2O_2)生成反応を高効率に駆動するための金属有機構造体(MOF)光触媒の開発を目的とした MOF 光触媒の構造設計が行われている。MOF の設計柔軟性や機能拡張性に着目し、構造欠陥の導入やクラスター金属種の最適化などの MOF 構造の制御、同一 MOF 構造への複数の有機リンカーの導入や助触媒の担持による高機能化を通して、触媒性能の向上を図っている。

本論文は、以下のように要約される。

- (1) MOF の構造欠陥であるリンカー欠陥に着目し、 H_2O_2 生成反応に与える影響について検討している。酢酸をソルボサーマル合成時に加えることで、リンカー欠陥を導入した Zr 酸化物クラスター含有 MOF の合成を行っている。導入したリンカー欠陥により、光触媒活性が向上するとともに、生成した H_2O_2 の分解が抑制されたため、 H_2O_2 生成量が大幅に増加することを見出している。
- (2) MOF 光触媒に対するリンカー欠陥導入手法の開拓と助触媒担持によるさらなる高機能化を試みている。Hf 酸化物クラスター含有 MOF に対して、リンカー欠陥導入と助触媒担持を行うことにより、酸素と水からの H_2O_2 製造を可能にし、その生成量を大幅に向上させることに成功している。種々の触媒構造評価から、リンカー欠陥や Ni 単原子助触媒の効果を明らかにし、それらの相乗効果によって生成量が大幅に増加することを見出している。
- (3) アミン修飾 Al 酸化物クラスター含有 MOF (Al-MOF)を用いた H_2O_2 生成反応についての検討を行い、Al-MOF の構造が H_2O_2 生成量に大きな影響を及ぼすことを見出している。Al-MOF のクラスターのルイス酸点が酸素還元反応を促進し、 H_2O_2 生成量を大幅に増加させることを明らかにしている。さらに Al-MOF を用いることで、既存の MOF 光触媒での課題であった生成した H_2O_2 の分解を大幅に抑制することに成功している。
- (4) 2 種類のリンカーを混合した Al-MOF を開発し、これまで MOF 光触媒では困難であった純水中での酸素と水からの H_2O_2 製造に成功している。また、ドナーとアクセプターの役割をする 2 種類の有機リンカーを MOF 構造内に導入することにより、効率的なエネルギー移動が生じ、活性が大幅に向上することを見出している。

以上のように、本論文は MOF の設計柔軟性を活かした材料設計を行うことで、酸素と水からの H_2O_2 製造を実現する光触媒材料の開発に成功している。さらに得られた MOF 光触媒の物性を詳細に調査し、それらの物性が光触媒活性にもたらす効果を明らかにしており、学術的意義は大きい。本研究で得られた成果は、材料科学分野や触媒分野の基礎・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。