

整理番号	2023-J-044	報告者氏名	近藤 吉史
------	------------	-------	-------

研究課題名

金属有機構造体の親疎水性制御と光触媒反応への展開

<代表研究者> 機関名：大阪大学産業科学研究所 職名：助教 氏名：近藤 吉史

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

過酸化水素(H_2O_2)は地球に豊富に存在する酸素と水、太陽光エネルギーを利用して光触媒的に合成できる。本合成手法と H_2O_2 燃料電池を組み合わせることで、酸素循環によるエネルギーサイクルを構築することができる。しかし、酸素と水から H_2O_2 合成を実現できる光触媒の少なさや活性の低さから、さらなる高効率化を目指した材料探索や触媒設計が求められている。特に水中で H_2O_2 生成を行う光触媒材料では、①水中での低い酸素濃度と②光触媒による H_2O_2 分解の抑制が大きな課題となっている。

そこで本研究では、上記の課題点を改善するために、金属有機構造体(Metal-Organic Framework; MOF)に疎水化処理を施すことで、高効率な過酸化水素製造光触媒の開発を目指した。本研究実施期間中において、疎水化手法の最適化や活性向上要因の解明を行った。

MOF ナノシートはソルボサーマル合成によって合成した。MOF 合成後にペルフルオロカルボン酸を修飾することで、MOF を疎水化した。修飾したペルフルオロカルボン酸のアルキル鎖が長いほど、疎水性が高い傾向を示した。疎水化した MOF を用いて、酸素と水からの H_2O_2 生成反応を行った結果、疎水化することで H_2O_2 生成量が向上した。特に適度な長さのペルフルオロカルボン酸を修飾した MOF において、最も高い H_2O_2 生成量を示した。種々のキャラクタリゼーションより、疎水化による活性向上は、①酸素との親和性の向上、②生成した H_2O_2 の分解抑制、③水の二電子酸化反応の選択性の向上によるものであると推定された。以上から、本申請課題で目標としていた疎水化による H_2O_2 生成量の向上と活性向上要因の解明を行うことができたといえる。

本研究成果が提供する光触媒を用いた過酸化水素製造における新しい知見や光触媒特性の向上にむけた疎水化手法が今後の当該分野の発展に寄与することを期待している。

これらの研究成果は、国内外を含めた計5件の学会で発表しており、イギリス王立化学会の Journal of Materials Chemistry A 誌に原著論文として掲載された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

本研究内容に関する学会発表や論文発表は、「国内学会：口頭3件・ポスター発表1件、国際発表：ポスター発表1件、査読付き国際学術誌1件」である。

口頭発表

[1] 水谷 志穂理、近藤 吉史、桑原 泰隆、森 浩亮、山下 弘巳
「ポルフィリン含有 Zr-MOF 光触媒を用いた過酸化水素生成における疎水化の効果」
第 42 回固体・表面光化学討論会、2023 年 11 月 16 日

[2] 水谷 志穂理、近藤 吉史、桑原 泰隆、森 浩亮、山下 弘巳
「ポルフィリン含有疎水性 Zr-MOF を用いた光触媒的過酸化水素生成」
日本化学会第 104 回春季年会、2024 年 3 月 21 日

[3] 水谷 志穂理、近藤 吉史、桑原 泰隆、森 浩亮、山下 弘巳
「過酸化水素生成反応を目的とした疎水性ポルフィリン含有 Zr-MOF 光触媒の開発」
第 134 回触媒討論会、2024 年 9 月 18 日

ポスター発表

[1] 水谷 志穂理、近藤 吉史、桑原 泰隆、森 浩亮、山下 弘巳
「ポルフィリン含有疎水性 Zr-MOF 光触媒を用いた過酸化水素生成」
第 43 回光がかかわる触媒化学シンポジウム、2024 年 7 月 26 日

[2] Shiori Mizutani, Yoshifumi Kondo, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita
「Efficient photocatalytic hydrogen peroxide production on hydrophobic porphyrin-based Zr-MOFs」
2nd China-Japan Symposium on Catalysis (2ndCJSC)、2024 年 11 月 4 日

査読付き国際学術誌

[1] Yoshifumi Kondo, Shiori Mizutani, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Tohru Sekino, Hiromi Yamashita
“Perfluoroalkyl-functionalization of zirconium-based metal-organic framework nanosheets for photosynthesis of hydrogen peroxide from dioxygen and water”
Journal of Materials Chemistry A, *In press*.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

カーボンニュートラルを志向する現代社会において、持続可能なエネルギーサイクルの創出は喫緊の課題である。過酸化水素(H_2O_2)は地球に豊富に存在する酸素と水、光エネルギーを利用して光触媒的に合成できる。本合成手法と H_2O_2 燃料電池を組み合わせることで、太陽光エネルギーを駆動力とした酸素循環によるエネルギーサイクルの構築が期待されている。しかし、酸素と水から H_2O_2 合成を実現できる光触媒の少なさや活性の低さから、さらなる高効率化を目指した材料探索や触媒設計指針の提案が強く求められている。

申請者は、 H_2O_2 を生成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と有機リンカーが規則的に配列して構築される無機有機ハイブリッド材料である(図1a)。MOFは、無機・有機部位をチューニングすることで、容易に表面特性や光学特性などを制御することができる。 H_2O_2 生成を行う光触媒材料の大きな課題として、①水中での低い酸素濃度と②光触媒による H_2O_2 分解の抑制が挙げられる。

そこで、本研究では、①や②の課題を克服するため、MOF光触媒への有機修飾による疎水化を行い、酸素との親和性向上による H_2O_2 生成の促進とMOFによる H_2O_2 分解の抑制といった2つの効果を発現させ、 H_2O_2 生成量の向上を試みた。また、MOFの形態や修飾する疎水基と H_2O_2 生成量との関係を明らかにすることを本研究の目的とした。

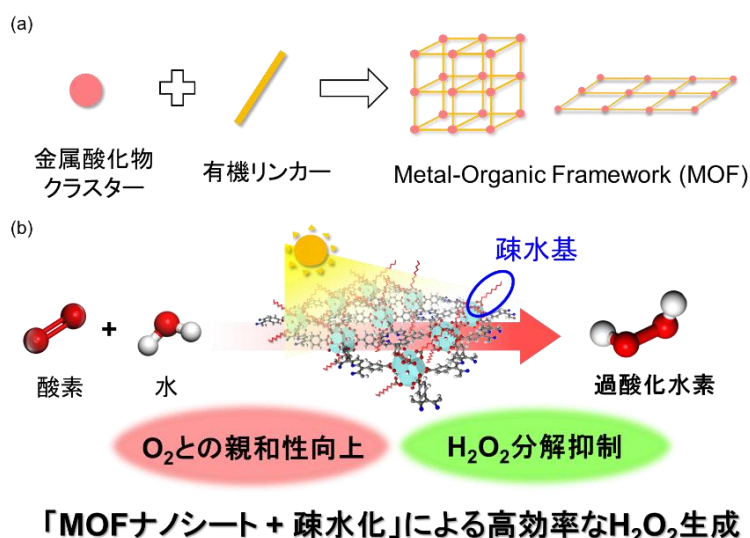


図1 (a) MOFの概略図、(b) 本研究の内容

【経過・結果・考察】

本研究実施期間中において、まずZr-MOFナノシートの合成と有機修飾による疎水化を行った(図2)。Zr-MOFナノシート(Zr-TCPP)は、金属前駆体である塩化ジルコニウムと有機配位子であるテトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン(TCPP)を、高濃度のギ酸を含むN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液に加え、120℃で3日間ソルボサーマル合成をすることによって調製した(図2a)。Zr-TCPPに4種類のペルフルオロカルボン酸を修飾することによって、Zr-CTPP-RF_x(x=4, 6, 9, 11; xはペルフルオロカルボン酸のC_xF_{2x+1}COOHのxに対応)を調製した(図2b)。

ペルフルオロカルボン酸の修飾はフ

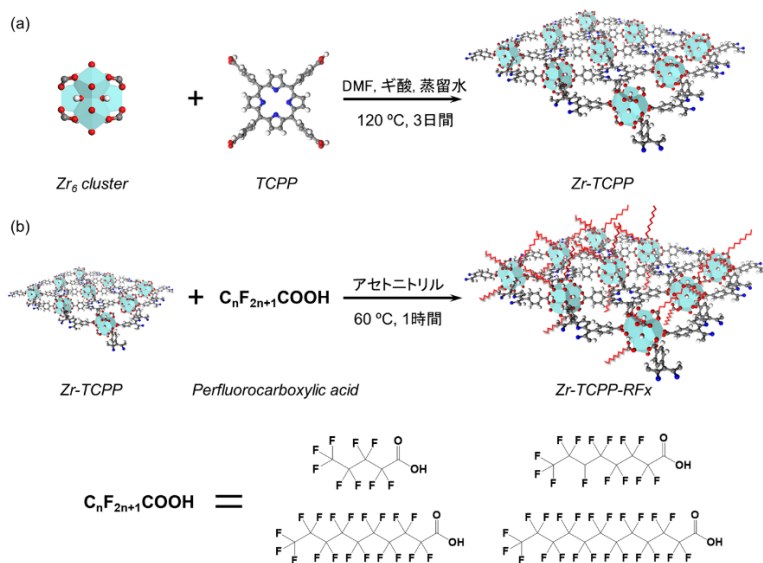


図2 (a) Zr-TCPP と (b) Zr-TCPP-RF_x の調製方法

ーリエ変換赤外分光法(FT-IR)や元素分析から確認した。核磁気共鳴(NMR)測定より、ペルフルオロカルボン酸はジルコニウム酸化物クラスターに配位していたギ酸塩とリガンド交換してクラスターに修飾したことが示唆された。修飾されたペルフルオロカルボン酸は種類によらず、ジルコニウム酸化物クラスター1個当たり約4~5個のペルフルオロカルボン酸が修飾されていることが推定された。

Zr-TCPPとZr-TCPP-RF_xの親疎水性を評価するために、水との接触角測定を行った。その結果を図3に示す。Zr-TCPPは14°の接触角であり、親水性を示した。一方で、ペルフルオロカルボン酸を修飾したZr-TCPP-RF_xでは90°以上の接触角を示し、疎水性であることが分かった。修飾したペルフルオロカルボン酸のアルキル鎖が長くなるほど、疎水性が強くなる傾向を示した。

Zr-TCPPとZr-TCPP-RF9の形態観察は、電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて行った。Zr-TCPPとZr-TCPP-RF9は両者ともナノシート形状をしており、ペルフルオロカルボン酸修飾後も形態に大きな変化は見られなかった(図4)。既報と同様に、Zr-TCPPの合成溶液に大量のギ酸を入れたため、ギ酸塩がキャッピング剤となり、ナノシート形状が形成されたと考えられる。

続いて、合成したZr-TCPPとZr-TCPP-RF_xのH₂O₂生成反応を行った。H₂O₂生成反応は光触媒粉末を蒸留水に分散させ、反応容器内を酸素に置換した後に、Xeランプと紫外光カットフィルター(λ > 420 nm)を用いて可視光を照射して行った。それぞれのZr-MOF光触媒の1時間当たりのH₂O₂生成速度を図5

に示す。疎水化することによって、H₂O₂生成速度が向上した。特にZr-TCPP-RF9ではZr-TCPPと比較してH₂O₂生成反応が約7.2倍促進されることを見出した。以上の結果は、Zr-TCPPへの適度な長さのペルフルオロカルボン酸の修飾がH₂O₂生成量の向上に非常に重要であることを示している。

MOFの形態の効果を知るために粒子状のZr-MOF(PCN-222)を合成し、Zr-TCPP-RF9と同じペルフルオロカルボン酸の修飾を行った(PCN-222-RF9)。それらの試料を用いて、H₂O₂生成反応試験を行った結果を図6に示す。PCN-222においてもZr-TCPPの時と同様に疎水化による活性向上

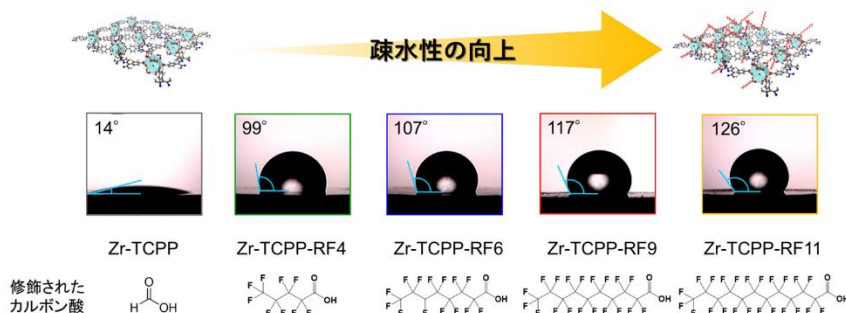


図3 Zr-TCPPとZr-TCPP-RF_xの水に対する接触角測定

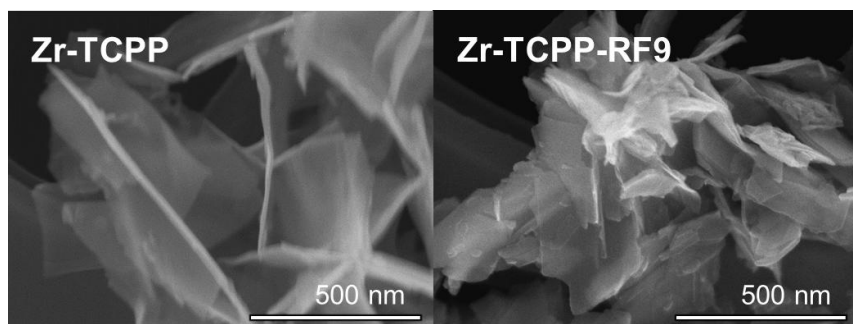


図4 Zr-TCPPとZr-TCPP-RF9のFE-SEM図

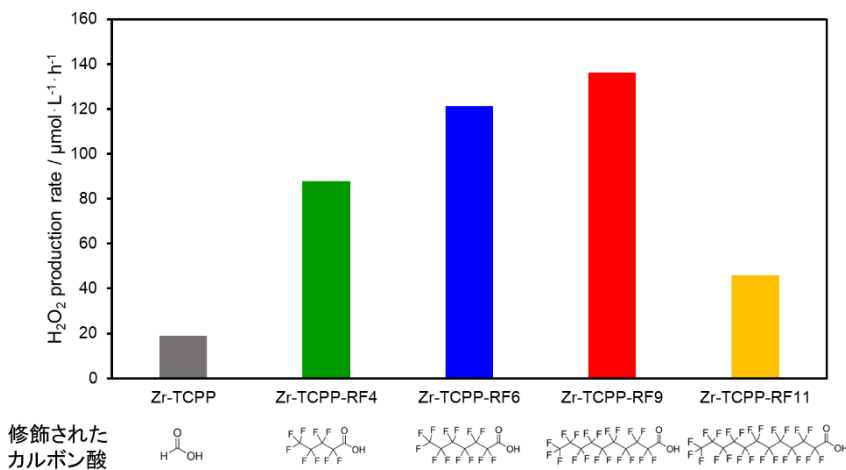


図5 Zr-TCPPとZr-TCPP-RF_xの可視光照射(λ > 420 nm)下での水と酸素からの光合成におけるH₂O₂生成速度の比較

が見られた。興味深いことに、Zr-TCPP-RF9の方がPCN-222-RF9よりも H_2O_2 生成量と疎水化による活性向上率が高い結果が得られた。つまり、MOFの形状をナノシート形状にすることによって、「高活性化+疎水化効果の増大」を達成することができた。

以上の結果を踏まえ、ペルフルオロカルボン酸の修飾による活性向上要因についての検討を行った。Zr-TCPPとZr-TCPP-RF_xを用いた水中での酸素に対する接触角測定の結果を図8aに示す。修飾するペルフルオロカルボン酸のアルキル鎖が長くなる

ほど、接触角が小さくなることが分かった。これはMOFの疎水性が高まるほど、水中において非極性分子である酸素との親和性が高まったためであると考えられる。反応中間体を検出するために電子スピン共鳴(ESR)測定を行ったところ、疎水化の有無にかかわらず活性酸素の中間体である一重項酸素が検出された。また、疎水化することによって、一重項酸素の生成量は増加した。つまり、疎水化によって、酸素との親和性が向上し、酸素へのエネルギー・電子移動が促進されたと推察される。Zr-TCPPとZr-TCPP-RF_xを用いて、暗所下での H_2O_2 分解試験を行った。修飾したフルオロカルボン酸のアルキル鎖が長くなるほど、 H_2O_2 の分解速度が低下することが分かった(図8b)。つまり、疎水性が向上することによって H_2O_2 とMOFとの反応性が低下し、 H_2O_2 分解が抑制されたと考えられる。水の酸化反応に対する疎水性の寄与を調査するために、電子捕捉剤として臭素酸カリウムを添加した反応溶液で水の酸化反応を行った。可視光照射3時間後の水の酸化反応の生成物の生成量を図8cに示す。両者とも酸素と H_2O_2 の生成が見られた。興味深いことに疎水化前は水の四電子酸化反応で生成する酸素が主生成物であったのに対し、疎水化後は二電子酸化反応で生成する H_2O_2 が主に生成していた。これは四電子酸化反応の中間体である H_2O_2 が疎水化により、触媒表面から脱離しやすくなったことで、 H_2O_2 の水への酸化が抑制されたためだと考えられる。つまり、疎水化によって、酸素還元反応だけでなく、水の酸化反応でも H_2O_2 が多く生成するようになったと推察される。

以上の結果から、MOFへの疎水化は H_2O_2 生成反応における光触媒活性向上に対して非常に効果的であることを見出した。 H_2O_2 生成量が向上した主な要因は、①酸素との親和性の向上、②生成した H_2O_2 の分解抑制、③水の酸化反応における二電子酸化反応の選択性の向上であると推察される。本研究で得られた知見は、MOFを用いた H_2O_2 生成反応に関する研究だけでなく、別の光触媒材料(酸化物半導体など)や他の光触媒反応に応用展開可能であり、今後の光触媒分野の発展に貢献することを期待している。

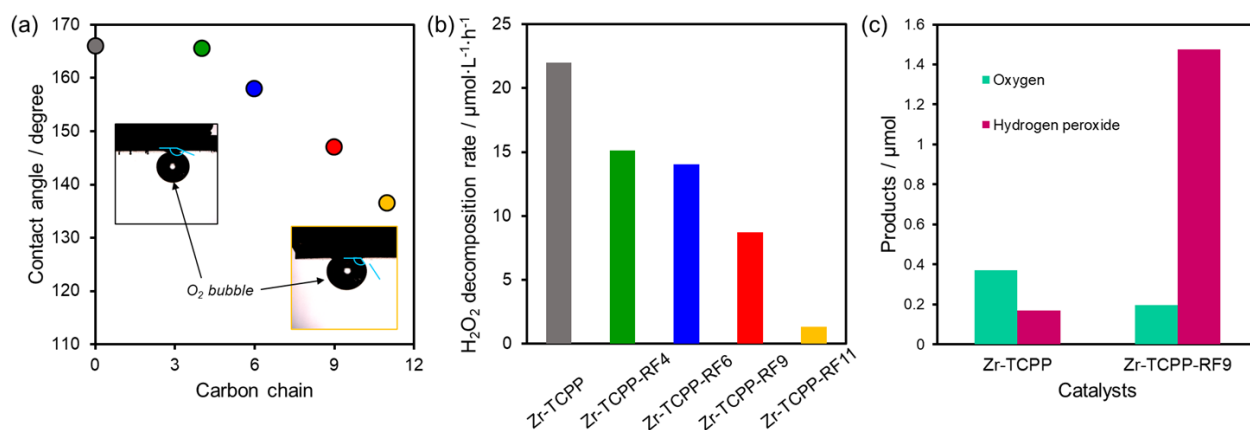


図7 (a) 酸素に対する接触角測定、(b) H_2O_2 分解速度、(c) Zr-TCPPとZr-TCPP-RF9の水の酸化反応における生成物の比較

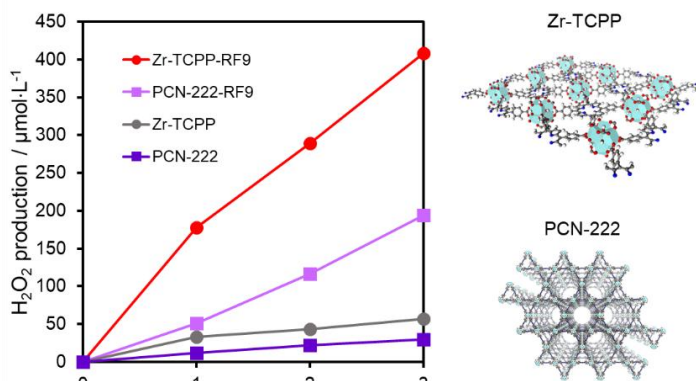


図6 形状の異なるMOFでの H_2O_2 生成反応の比較