

光触媒的過酸化水素生成反応における Zr-MOF のリンカー欠陥サイトの役割

○近藤 吉史¹, 桑原 泰隆^{1,2,3}, 森 浩亮^{1,2}, 山下 弘巳^{1,2*}

¹大阪大学大学院工学研究科, ²京都大学触媒電池元素戦略拠点, ³JST さきがけ

Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production

○Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2} and Hiromi Yamashita^{1,2*}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University,

²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, ³JST PRESTO

1. 緒言

過酸化水素(H_2O_2)は環境にやさしい酸化剤であるだけでなく、1 室型燃料電池の燃料として利用できることから、近年注目を集めている。我々はこれまでに MOF を光触媒として用いた酸素還元による H_2O_2 生成系を報告している¹⁾。Zr-MOF(UiO-66-NH₂)は、既報の MOF よりも構造安定性に優れているが、リンカーからクラスターへの電子移動(LCCT)が生じにくいことため光触媒活性が低いことで知られている。そこで、LCCT が促進されることが報告されているリンカーが外れた欠陥サイトの missing-linker サイトに着目した²⁾。本研究では、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂ の調製と光触媒的 H_2O_2 生成反応への応用を試みた。

2. 実験

UiO-66-NH₂ は、塩化ジルコニウムと 2-アミノテレフタル酸を少量の水を添加した *N,N*-ジメチルホルムアミドに加え、120°C で 24 時間ソルボサーマル合成を行うことで調製した。また、ソルボサーマル合成時に既定量の酢酸を添加することにより、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂(UiO-66-NH₂-X)を調製した。得られた触媒の欠陥量は熱重量分析と ¹H-NMR 測定により算出した。光触媒反応はベンジルアルコールを電子源とした酸素飽和アセトニトリル溶液中、光($\lambda > 350$ nm)照射下での H_2O_2 生成反応により評価した。MOF の疎水性の評価として、室温での水吸着測定を行った。

3. 結果・考察

熱重量分析と ¹H-NMR 測定の結果より、酢酸添加量が増加するにつれて、Zr-MOF 内の欠陥量が増加していることが分かった。

各試料での H_2O_2 生成量の比較を行ったところ、

UiO-66-NH₂-1.0 において H_2O_2 生成量が最も高く、従来の UiO-66-NH₂ を用いた場合の約 4 倍に向上した(Fig. 1)。UiO-66-NH₂-1.0 を用いた場合、酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成量も UiO-66-NH₂ と比較して大幅に増加していた。すなわち、missing-linker の導入により触媒系の反応速度が促進されたと考えられる。暗所下での H_2O_2 分解反応を行ったところ、欠陥量が増加するにつれて H_2O_2 の分解が抑制されていることが分かった。水吸着測定より、欠陥サイトの増加とともに MOF の疎水性が向上していることが示唆されていることを踏まえると、MOF の疎水性の向上により、 H_2O_2 と MOF が分離されやすくなったため、 H_2O_2 の分解が抑制されたと推察される。

以上の結果より、UiO-66-NH₂ への酢酸を用いた missing-linker サイトの導入によって、触媒系の反応速度の促進だけでなく、 H_2O_2 分解抑制により、 H_2O_2 生成量が増加することを見出した。

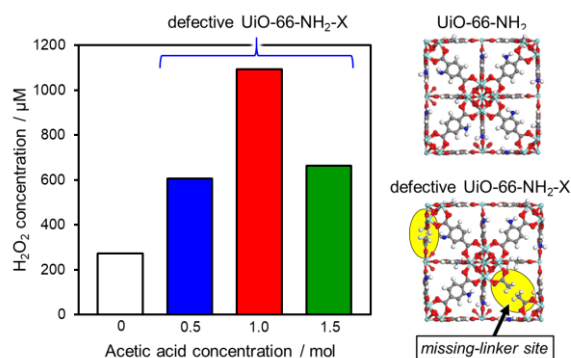


Fig. 1. H_2O_2 concentration after 3 h of light irradiation utilizing UiO-66-NH₂ and UiO-66-NH₂-X.

文 献

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem., Commun.*, **54**, 9270 (2018)
- 2) A. De Vos, K. Hendrickx, P. Van Der Voort, V. Van Speybroeck, K. Lejaeghere, *Chem. Mater.*, **29**, 3006 (2017)

*E-mail: yamashita@mat.eng.osaka.ac.jp