



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of Metal-organic Frameworks Based Materials for Visible Light Photocatalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	史, 力
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12916号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67435
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Li_Shi_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏 名 史 力

	主 査	教 授	村越 敬
	副 査	客員教授	葉 金花
審査担当者	副 査	教 授	加藤 昌子
	副 査	教 授	忠永 清治
	副 査	客員教授	山浦 一成

学 位 論 文 題 名

Construction of Metal-organic Frameworks Based Materials for Visible Light Photocatalysis

（可視光応答型金属有機構造体の創成と光触媒特性に関する研究）

金属有機構造体（MOF）は、金属オキソクラスターと有機ビルディングブロックからなるハイブリッド多孔質材料の一種であり、そのユニークな構造特性から近年光触媒材料として注目されている。しかし、MOF 材料は高い表面積を有しながら、概して可視光に対し、吸収範囲が不十分な上、光励起電子と正孔の結合率が高いため、光触媒反応における活性が限定的である。本論文では、有機リンカーへのアミン修飾、ヘテロ複合体の設計・創製、および単原子金属イオンの注入など、種々構造制御手法を駆使し、高効率な可視光応答型金属有機構造体の創成を目的としている。また、MOF ベース光触媒材料における光触媒反応のメカニズムについても明らかにしようとしている。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では、光触媒反応の原理や、MOF 材料を中心とした光触媒材料の開發現状、課題について総括している。

第2章では、鉄系 MOF 材料である MIL-88B (Fe)を用い、光触媒反応による Cr(VI)の還元について研究している。この材料は光照射下における $\text{Fe}_3\text{-}\mu_3$ -オキソクラスターの直接励起によって、有害な Cr(VI)を Cr(III)に光還元することが可能であるが、有機リンカーを部分的にアミノ基で置き換えたところ、著しい活性の向上に成功した。これは上記 $\text{Fe}_3\text{-}\mu_3$ -オキソクラスターの直接励起に加えて、アミン修飾した有機リンカーも可視光照射下で励起されるため、光吸収範囲が増大すると共に、光励起した電子が $\text{Fe}_3\text{-}\mu_3$ -オキソクラスターに速やかに移動し、Cr(VI)の還元反応を促進したためであると結論している。

第3章では、 CO_2 を効率的に還元できる可視光応答型 MOF ベース光触媒材料の構築を目的に研究している。UiO-66 は CO_2 に対し高い吸着力と還元力を有するが、バンドギャップ

が 4.0 eV もあるため、紫外光照射下でのみ活性を示す。一方、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は可視光を吸収するが、 CO_2 に対する吸着力が弱い。この両者を密接に複合させることで、可視光照射下における CO_2 の還元成功している。可視光照射下で $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ナノシート (CNNS) 上に励起された電子が、エネルギー準位差によって、 UiO-66 に速やかに移行し、電子-正孔対の再結合を効率的に抑制できることを明らかにしている。また、複合材料では光励起電子の寿命が長くなるため、 UiO-66 に吸着された CO_2 の還元反応を有利に進めることを見出している。その結果、 UiO-66/CNNS ヘテロ複合光触媒において、6 時間の可視光照射後に $59.4\mu\text{mol/g}$ の CO が CO_2 の還元より得られ、その活性は CNNS 材料の 3.4 倍にも達している。

第 4 章では、ポルフィリン系 MOF 材料である PCN-224 に対し、ポルフィリン構造の中心に Fe (III) イオンを植え付けることで、新たな活性点の創出による高効率光触媒材料の実現を目的として研究している。この新たに創成した Fe@PCN-224 においては、配位不飽和な Fe (III) サイトの注入によって、光励起電子と正孔の分離効率が大幅に向上したことが明らかになっている。また興味深いことに、 Fe (III) サイトを介し、光触媒反応によりその場で生成した H_2O_2 を $\bullet\text{OH}$ や $\bullet\text{O}_2$ 等活性なラジカルに変換するフェントン反応が構築されることを見出している。その結果、イソプロパノールの光触媒酸化反応において、PCN-224 に比較して一桁もの活性向上に成功した。

第 5 章では、MOF-525 材料のポルフィリン構造ユニットに Co 単原子を植え付けることで、高効率な CO_2 還元用光触媒材料の構築を報告している。 Co 単原子が存在することで、ポルフィリンユニットで光励起した電子が Co 反応センターへ速やかに移動し、その結果、電子-正孔の分離効率が大きく向上するのみならず、 Co を活性点とする CO_2 の還元反応が促進され、還元生成物である CO および CH_4 の生成量ならびに選択性が大幅に向上した。

第 6 章では、本研究を総括し、今後の課題と展望について議論している。

以上を要するに、著者は、可視光に応答可能な金属有機構造体の構築とそれらを用いた Cr (VI) 還元、 CO_2 還元およびイソプロパノールの酸化反応等の光触媒反応に関する系統的研究を行った。有機リガンドの修飾、ヘテロ構造の構築、および金属イオンの注入などの構造制御手法を通じ、MOF ベース光触媒材料の活性を大幅に改善することに成功した。これらの研究は、高効率な金属有機構造体光触媒材料の実現について新知見を得たものであり、光触媒科学や材料科学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。