

過酸化水素生成反応を駆動する Metal-Organic Framework 光触媒の開発

Development of Metal-Organic Frameworks
for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production

近藤 吉史
Yoshifumi Kondo

大阪大学産業科学研究所(助教)
SANKEN, Osaka University (Assistant Professor)

山下 弘巳
Hiromi Yamashita

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(教授)
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (Professor)

KEYWORD ▶ 光触媒 Metal-Organic Framework 過酸化水素

はじめに

01

カーボンニュートラルの達成を目指す現代社会において、再生可能エネルギーを利用した持続・安定的な生産技術の構築は喫緊の課題である。再生可能エネルギーの一つである太陽光エネルギーは、恒久的かつ膨大な量が地球上に降り注ぎ、地理的制約がないという特出した利点がある一方で、悪天候や夜間に利用できないなどの時間的な制約を伴っている。そのため、現在検討・実施されている太陽光発電と蓄電池との併用だけに留まらない太陽光エネルギーの貯蔵を目的とした新たな変換プロセスの開拓が切望されている。その一つとして、光触媒を用いて太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成が注目されている。近年、特に水からの水素生成に関する光触媒研究が多数報告されている。しかし、水素は常温常圧で気体であり、安全性の観点から高エネルギー密度での常温常圧下での取り扱いが困難である。そのため、前述の条件下で高い体積エネルギー密度を持ち、貯蔵・輸送・利用が容易な燃料の利用が望まれる。

筆者らは、この条件を満たす燃料として、過酸化水素(H_2O_2)に着目している。 H_2O_2 は常温常圧で液体であるため、高エネルギー密度かつ簡便な貯蔵・運搬・利用を両立することができる。また、 H_2O_2 は燃料電池を用いることで、電気エネルギーを取り出すことが可能である。 H_2O_2 燃料電池は、水素の二室型燃料電池に匹敵する出力電圧(1.09 V)を有し、隔膜の不要な一室型燃料電池であるため、省コスト・コンパクト化が期待されている¹⁾。 H_2O_2 は、地球に豊富に存在する酸素の二電子還元反応や水の二電子酸化反応により、光触媒を用いて合成できる²⁾。そのため、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することで、

H_2O_2 製造と H_2O_2 燃料電池を組み合わせた持続可能なエネルギーシステムを構築することが可能である(図1)。

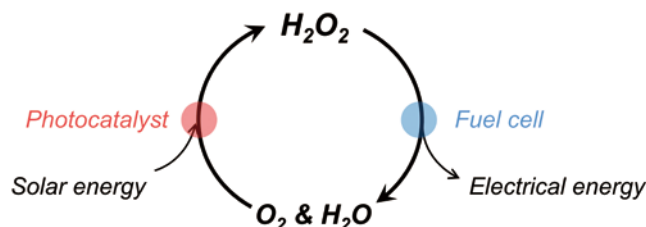


図1 太陽光による H_2O_2 製造と H_2O_2 燃料電池による持続可能なエネルギーシステム

H_2O_2 生成を駆動させる光触媒としては、酸化チタンやバナジウム酸ビスマスなどの酸化物半導体だけでなく、グラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)や有機高分子などの有機半導体や金属有機錯体等、これまで様々な材料が検討されている³⁻⁵⁾。しかし、依然として H_2O_2 生成量は低く、さらなる高活性化が求められている。そのためには、光吸収特性の向上、励起電子-正孔の再結合の抑制、反応点への電子移動の促進、電子供与剤フリーの反応系の構築などの光化学的物性に加え、酸素還元反応や水の酸化反応における H_2O_2 生成選択性を向上させる必要がある²⁾。 H_2O_2 生成反応における大きな課題は、生成物である H_2O_2 が反応中に分解してしまうことである。実例を挙げれば、酸化チタンを用いた H_2O_2 生成反応では、生成した H_2O_2 の大部分は水へと分解されてしまうため、 H_2O_2 選択性は最大でも33%に留まっている²⁾。そのため、 H_2O_2 生成反応において、光触媒的特性の改善による H_2O_2 生成量の向上のみならず、 H_2O_2 と光触媒との反応による分解を低減

有機リンカー・助触媒をデザインした
MOF光触媒によるH₂O₂生成

02

する光触媒の材料探索・設計、反応場の制御が強く求められている。

筆者らはH₂O₂生成反応を駆動する光触媒材料として、金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)と呼ばれる材料群に注目している。MOFは金属酸化物クラスターと有機リンカーが二次元もしくは三次元的に配位することによって構築される、無機-有機ハイブリッド型の多孔質材料である(図2a)^{6, 7)}。MOFは均一な骨格構造に基づく、高い比表面積や多くの露出活性サイトを有している。また、MOFのナノ細孔空間には単原子触媒やナノ粒子を安定的に固定できる^{6, 8)}。さらに、MOFの無機部位や有機部位を適切に組み合わせることで、細孔構造や物理化学的特性を容易に制御可能である。このデザイン性の高さがMOFの魅力を高めている所以であり、MOFは高度な制御・設計を実現する有力な材料候補として期待されている。筆者らは、このようなMOFの際限のない機能拡張性を活用し、H₂O₂生成反応を指向したMOF光触媒の開発や反応場の開拓に取り組んでいる(図2b)^{2, 9)}。本稿では、筆者らが取り組んだMOFの光触媒的H₂O₂生成反応系の構築からMOF光触媒の構造設計、疎水性MOFを用いた二相反応場への応用検討について紹介する。

酸化チタンに代表される酸化物半導体の多くは、H₂O₂生成反応を紫外光照射下でしか駆動できないという課題を潜在的に抱えている。筆者らはMOFの光学特性とMOFの光吸収サイトである有機リンカーとの関係に着目した⁶⁾。テレフタレート系のリンカーを有するMOFでは、MOFの光吸収特性は有機リンカーに修飾された官能基のハメット則と線形相関があることが知られている²⁾。例えば、MIL-125と呼ばれるTi-MOFの場合、2-アミノテレフタレートのように、有機リンカーに電子供与性の高いアミノ基を付加すると、MOFの光吸収領域が紫外域のみから可視域へ拡張される(図3a)。筆者らは、この可視光応答性を有するアミノ基修飾Ti-MOF(MIL-125-NH₂)を光触媒として用いることで、世界で初めてMOFを光触媒としたH₂O₂生成系を報告した(図3b)¹⁰⁾。MIL-125-NH₂の推定反応機構を図3cに示す。MIL-125-NH₂に可視光を照射すると、リンカー部位で光励起が生じ、励起電子と正孔が生成される。励起電子は有機リンカーからクラスターへと移動し、クラスターの金属種であるTi⁴⁺をTi³⁺に還元する。このような有機リンカーからクラスターへの電子移動は通称

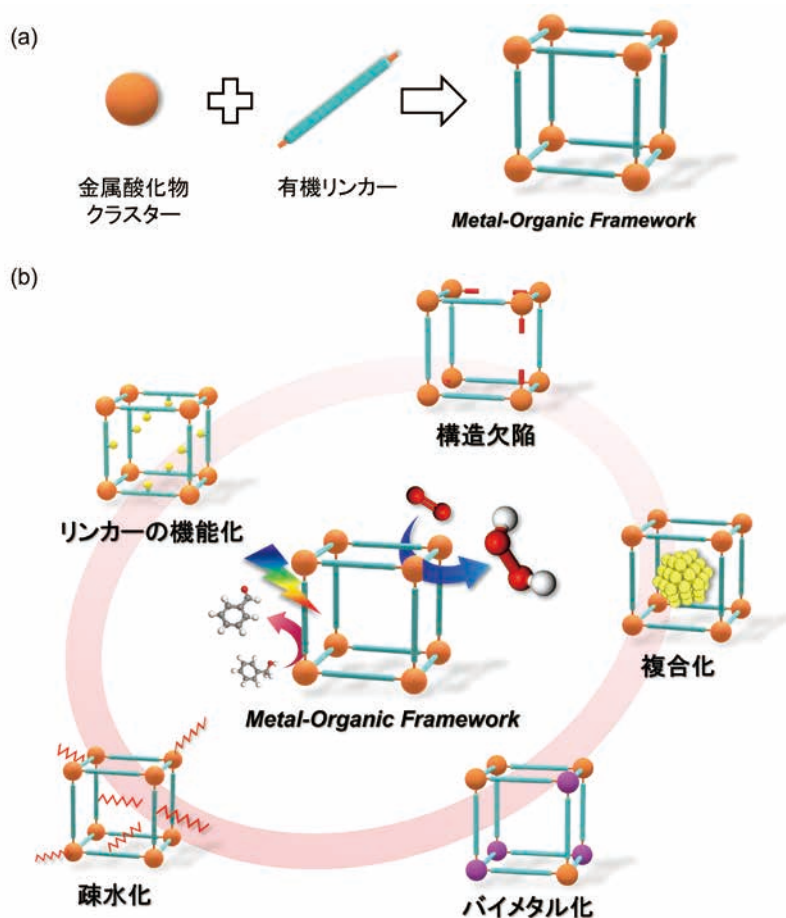
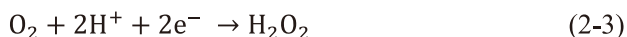


図2 (a) MOFの構成要素。(b) H₂O₂生成反応を駆動するMOF光触媒の材料設計の概略図。

Linker-to-Metal Charge Transfer (LMCT)と呼ばれる。LMCT後、リンカー部位に存在する正孔は酸化反応に利用され、クラスターへ移動した励起電子は酸素を一電子還元しスーパーオキシドラジカルアニオン(O₂^{•-})を生成する。生成したO₂^{•-}の不均化反応を経て、H₂O₂が生成する。

上記の研究より、MIL-125-NH₂を光触媒として用いることで、酸素還元によりH₂O₂が生成することが明らかとなった。そこで、H₂O₂生成量のさらなる向上を目指し、①反応機構と②MOF光吸収特性の二つの観点からMIL-125-NH₂光触媒の高活性化の検討を行った¹⁰⁻¹²。まず、図3cに示すようにMIL-125-NH₂を光触媒として用いた場合、酸素の一電子還元を介した逐次的な酸素の二電子還元反応により、H₂O₂が生成する(式2-1, 2-2)。



逐次的な酸素の二電子還元反応を経る場合、直接的な酸素の二電子還元反応(式2-3)とは異なり、不均化反応の進行のしやすさがH₂O₂生成量に大きく影響する。これは中間生成物である反応性の高いO₂^{•-}とH₂O₂が反応し、H₂O₂が分解されることに起因する(式2-4)。



すなわち、式2-2の不均化反応をより効率的に進行させることで、式2-4の分解反応を抑制できる。筆者らは、MIL-125-NH₂にニッケル酸化物(NiO_x)ナノ粒子を担持することで、O₂^{•-}の不均化過程(式2-2)が促進され、H₂O₂生成量が大幅に向上することを見出した¹⁰。本手法では、NiO_xという安価な金属酸化物を用いた簡便な方法で、O₂^{•-}種の反応性を制御し、90%を超える高い選択性でH₂O₂を得ることができる。光触媒的に酸素をO₂^{•-}に還元できる光触媒は酸化チタンやルテニウム錯体をはじめとして非常に多く存在するため、本研究で得られた知見はH₂O₂生成反応を駆動する光触媒一般に広く応用できると考えられる。

また、MOFの有機リンカーをチューニングすることによって、光吸収特性をさらに向上させることが可能である。実際には、ピレン基を有するようなπ共役の大きい有機リンカーのMOF構造内への導入や、有機リンカーのアミノ基にπ共役性の高い分子を共有結合させることにより、光吸収特性を高め、H₂O₂生成量を大幅に向上させることに成功している^{11, 12}。以上の研究から、MOFを用いたH₂O₂生成系の構築と有機リンカーのチューニングによる更なる高活性化を実現した。

リンカー構造欠陥をデザインしたMOF光触媒によるH₂O₂生成

03

MOF材料においても、酸化物半導体光触媒のように構造欠陥を導入することによって光触媒活性を向上させることができる^{13, 14}。筆者らは、MOFの構造欠陥の一種である有機リンカーが欠落した「リンカー欠陥」に着目した(図4a)。リンカー欠陥導入法

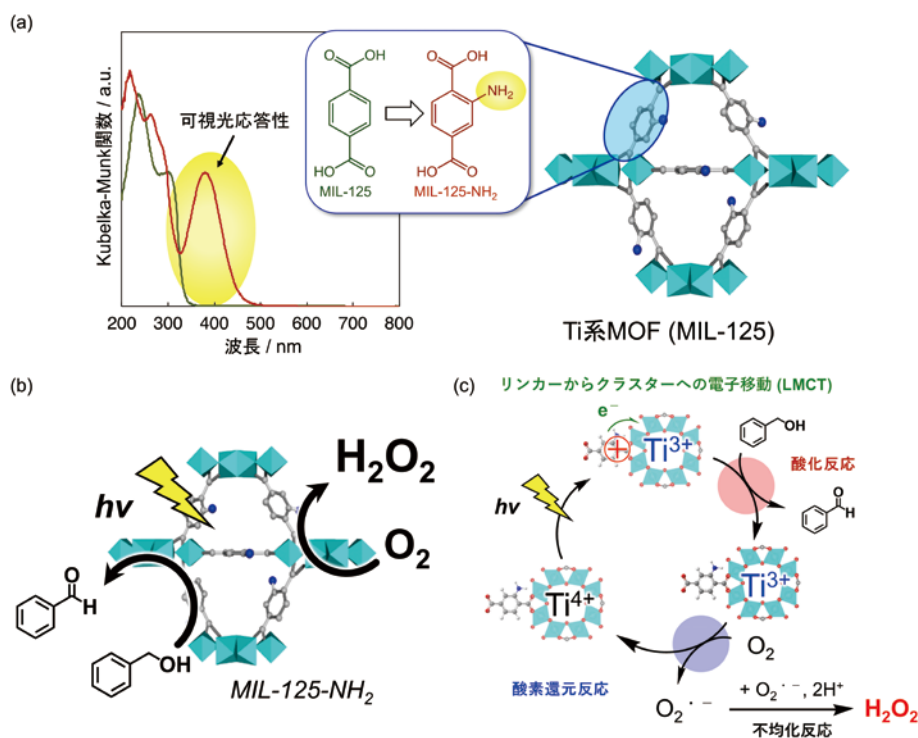


図3 (a) Ti系MOF (MIL-125) の有機リンカーと光吸収特性の関係。
(b) MIL-125-NH₂を用いた光触媒的H₂O₂生成反応の概略図。
(c) MIL-125-NH₂でのH₂O₂生成反応の推定反応機構の概略図。

の一つとして、MOFのソルボサーマル合成時に酢酸等のカルボン酸を添加する手法が知られている。本手法は、ソルボサーマル合成時の有機リンカーとカルボン酸のクラスターへの配位に対する競合反応を利用しており、カルボン酸の添加量で欠陥導入量を制御することができる。筆者らも酢酸を添加剤とした本手法を用いて、Zr-MOFやHf-MOFにリンカー欠陥を導入した。リンカー欠陥の導入により、 H_2O_2 生成反応が大きく促進され、特に約17%のリンカー欠陥導入量で H_2O_2 生成量が最大値を示すことが明らかになった(図4b)^{13, 14)}。

この H_2O_2 生成量の向上は光触媒的な H_2O_2 生成の促進に加え、生成した H_2O_2 の分解の抑制によるものであると考えられる(図4c, d)。リンカー欠陥導入によるMOFの光触媒特性の向上要因は、実証例の少なさから、未解明なところが多い。現在Zr-MOFで報告されている光触媒活性の向上要因の一つは、有機リンカーからクラスターへの電子移動(LMCT)促進による光励起種の長寿命化と推定されている。しかし、Hf-MOFの場合では、リンカー欠陥導入後もLMCTは誘起されず、励起電子は有機リンカーに局在化しており、前述の活性向上理由では説明がつかなかった¹⁴⁾。筆者らの研究より、Hf-MOFの光触媒活性が向上した要因は、リンカー欠陥導入後、Hf-MOFの構造強直性が向上し、有機リンカーの非放射性緩和過程が抑制されたためであることが分かった。以上の結果は、リンカー欠陥がHf-MOF内部での電荷分離を促進するのではなく、光触媒サイトである有機リンカー部位を活性化することを意味し、これまでにない新たな活性向上因子を提案するものである。一方、図4bで示すようにリンカー欠

陥導入量と光触媒活性が火山型序列を示した理由としては、リンカー欠陥の導入による光吸収サイトの有機リンカー量が低下したことに由来する負の側面の影響だと考えられる。

さらに興味深いことにリンカー欠陥を導入することによって、反応速度が向上するだけでなく、Hf-MOFの H_2O_2 分解能が低下していることが分かった(図4c)。リンカー欠陥による H_2O_2 分解抑制は、①MOF内部の疎水性の向上による H_2O_2 の拡散性の促進と②金属酸化物クラスターと H_2O_2 との反応性の低下によるためであることが明らかとなった。つまり、リンカー欠陥はMOFの光化学特性のみならず、表面化学特性の改質からも、 H_2O_2 生成量向上に寄与している。

本触媒(Hf-MOF)は水に対する高い安定性を示すため、酸素と水からの H_2O_2 生成反応への利用を試みた。本触媒をより高活性化するために、Ni単原子助触媒の担持を施した。図4eにリンカー欠陥やNi助触媒担持の有無の異なる4種類の触媒を用いた酸素と水からの H_2O_2 生成反応結果を示す。リンカー欠陥導入とNi助触媒の担持を組み合わせることで、相乗効果が発現し、 H_2O_2 生成量が飛躍的に向上した。担持したNi単原子助触媒は、MOFで生成した正孔がNi助触媒へ流れることによる電荷分離効果と、Ni助触媒での水の酸化反応における高選択的な H_2O_2 選択性をもたらしことが分かった。以上から、構造欠陥による H_2O_2 生成量向上と光触媒活性向上要因を解明し、さらに最適な助触媒の担持を組み合わせることによって、欠陥導入MOF光触媒の高機能化を実現した。

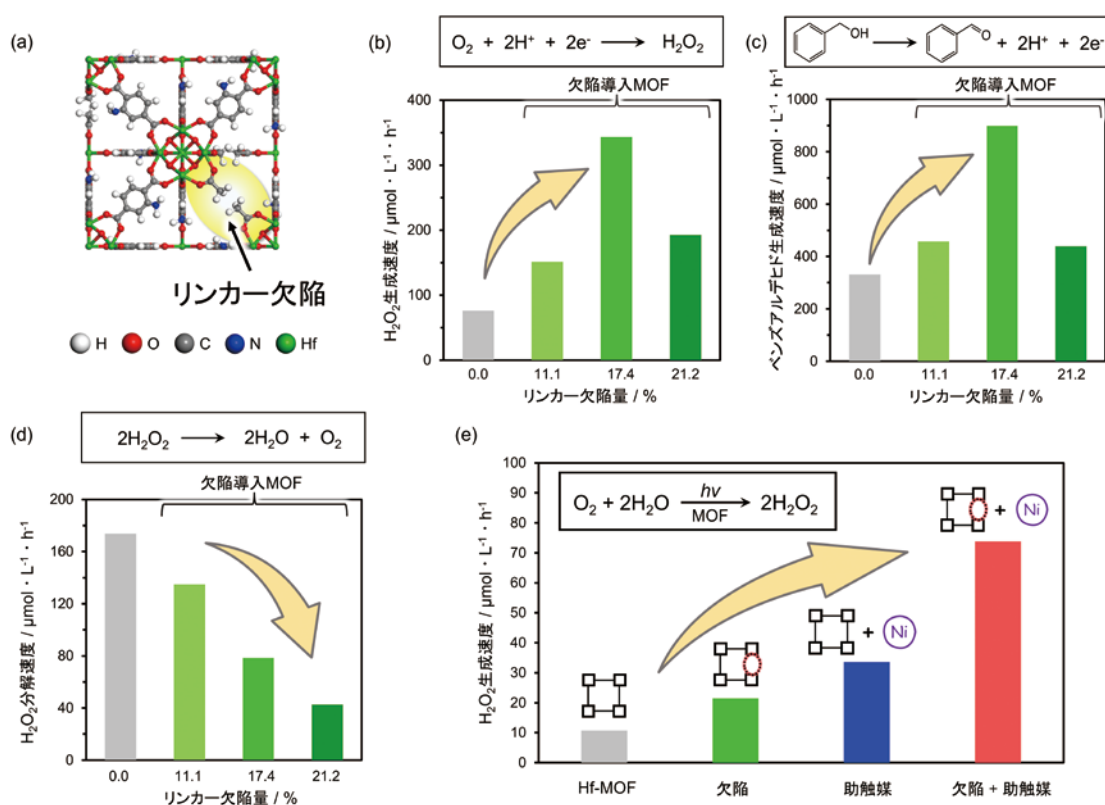


図4 (a) リンカー欠陥が導入されたMOFの概念図。Hf-MOFにおけるベンジルアルコールを電子源とした酸素還元による H_2O_2 生成反応での可視光照射1時間当たりでの(b) H_2O_2 生成速度と(c) ベンズアルデヒド生成速度。(d) 欠陥導入Hf-MOFでの H_2O_2 分解速度。(e) Hf-MOFへの欠陥導入とNi助触媒による H_2O_2 生成量の向上。

金属酸化物クラスターをデザインしたMOF光触媒によるH₂O₂生成

04

生成したH₂O₂の分解抑制は、H₂O₂生成量の向上に非常に大きく寄与する。実際に既存のMOF光触媒では、生成したH₂O₂のうち7割以上のH₂O₂は、反応中に分解してしまっていた²⁾。MOF光触媒において、H₂O₂はMOFの酸化物クラスター上で分解される。そこで筆者らは、H₂O₂と反応しにくいクラスター金属種の最適化を行った。その結果、Al-MOFが非常に低いH₂O₂分解特性を有することが分かったため(図5a)、H₂O₂生成反応へのAl-MOFの利用を検討した¹⁵⁾。3種類のアミン修飾Al-MOF(Al-MIL-101-NH₂とAl-MIL-53-NH₂、Al-CAU-1)を用いて酸素還元による可視光照射下でのH₂O₂生成反応を行った。図5bにAl-MOFを用いた可視光照射4時間後のH₂O₂生成量を示す。Al-MIL-101-NH₂やAl-MIL-53-NH₂ではH₂O₂の生成が確認された一方で、Al-CAU-1ではH₂O₂が生成されなかった。これはAl-MIL-101-NH₂やAl-MIL-53-NH₂では伝導帯下端が酸素の一電子還元電位を満たしていたのに対し、Al-CAU-1では満たしていなかったことに起因すると考えられる(図5b)。つまり、MOFのトポロジは、光吸収特性や電子構造に大きく影響を与えている。興味深いことに、Al-MIL-101-NH₂とAl-MIL-53-NH₂は似た電子構造を取るにも関わらず、Al-MIL-101-NH₂のH₂O₂生成量がAl-MIL-53-NH₂の約13.5倍高い値を示した。また、Al-MIL-101-NH₂のクラスターに存在するルイス酸点が酸素への電子移動を促進させていることが実験より明らかになった。つまり、Al-MIL-

101-NH₂のルイス酸点が酸素還元反応を促進したため、Al-MIL-101-NH₂はAl-MIL-53-NH₂よりも優れた活性を示したと考えられる。特に、Al-MIL-101-NH₂を用いた場合、酸化生成物に対するH₂O₂の割合が91%という既存のMOF光触媒のH₂O₂選択性を凌駕する値を示した(図5d)。H₂O₂分解反応試験でAl-MIL-101-NH₂とH₂O₂を共存させてもH₂O₂の分解がほとんどみられなかったことを踏まえると、Al-MIL-101-NH₂の極めて低いH₂O₂との反応性により、非常に高いH₂O₂選択性を示したと考えられる。つまり、MOFの金属酸化物クラスターの金属種の最適化やルイス酸点の付与によって、H₂O₂生成量を向上させることが可能であることが示された。Al-MOFでさらに高活性な触媒を開発するためには、光励起電子や正孔の長寿命化が求められる。しかし、Alクラスターの難還元性から、LMCTのようなリンカー・クラスター間の電子移動を利用することはできない。そのため、Al-MOFのようなMOFではMOF骨格内に2種類の有機リンカーを組み込み、有機リンカー間のエネルギー移動を活用することで、さらなる高活性化が可能である¹⁶⁾。

水相/油相から構成される二相反応系と疎水性MOF光触媒によるH₂O₂生成

05

前章までの単一相を用いた反応系では、生成したH₂O₂と犠牲的還元剤であるアルコール、その酸化生成物が同一相に存在し、生成物であるH₂O₂のみを抽出することが困難である(図6a)。

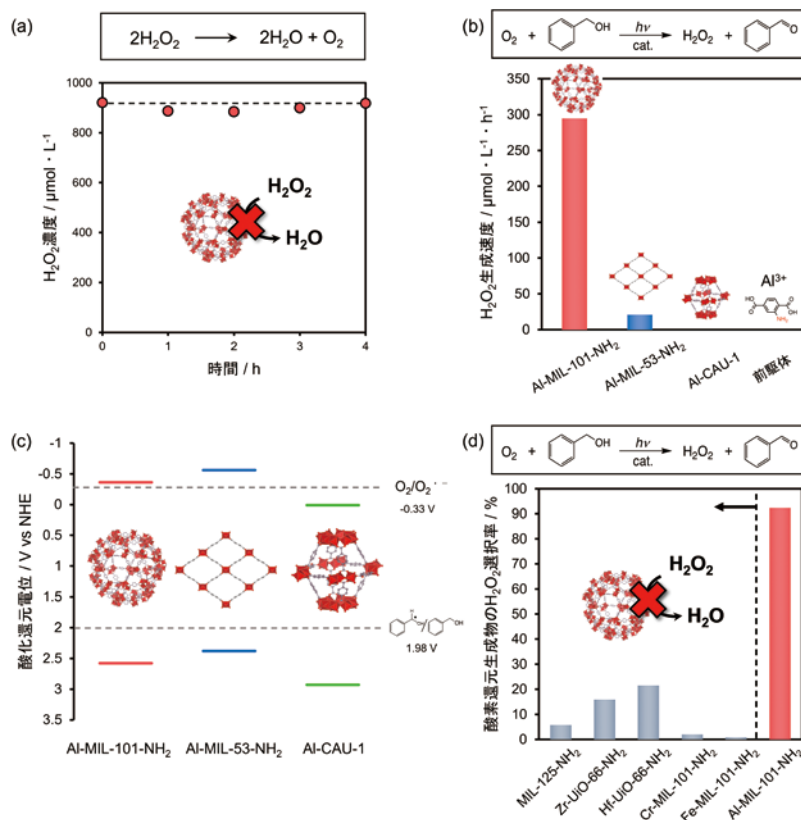


図5 (a) Al-MIL-101-NH₂によるH₂O₂分解挙動。(b) Al-MOFでの可視光(λ > 420 nm)照射1時間当たりのH₂O₂生成速度の比較。(c) Al-MOFの推定バンド構造。(d) 酸素の還元生成物におけるH₂O₂の選択率のMOF光触媒での比較。

さらに生成した H_2O_2 がMOFと反応して分解することによって、 H_2O_2 収率が低下することも懸念される¹⁷⁾。そこで、前章で犠牲的還元剤として用いていたベンジルアルコールが非極性溶媒であり、極性分子である H_2O_2 の溶解度が非常に低いことに着目し、水相と油相の二相構造の反応系を着想した。本章では、生成物である H_2O_2 が自発的な分離と生成量の向上を目的とした水とベンジルアルコールの二相から構成される新規触媒系の開発について紹介する。

まず、MOFを油相に選択的に分散させるために、MOF合成後にアルキル基を修飾する手法を用いてMOFの疎水化を行った。具体的には、MIL-125- NH_2 内の有機リンカーにあるアミノ基(- NH_2)とカルボン酸の脱水反応によって、MOFにアルキル基を導入した。アルキル基修飾により、MOFの水に対する接触角が 30° から 124° へと大きく変化し、アルキル基修飾後のMOFは疎水性を発現した。MOFを水とベンジルアルコールから構成される二相反応系に分散させた結果を図6bに示す¹⁷⁾。親水性MOFの場合は極性溶媒である水相(上層)に分散するのに対し、疎水性MOFでは非極性溶媒である油相(下層:ベンジルアルコール相)に分散した。この反応系を用いて、酸素雰囲気・可視光照射下での H_2O_2 生成反応を行ったところ、 H_2O_2 は水相に、ベンジルアルコールの酸化生成物であるベンズアルデヒドは油相にのみ生成した。つまり、二相反応系を用いることで、生成した

H_2O_2 のみを選択的に水相へ分離することに成功した。図6cに示すように有機リンカーをアルキル化した疎水化MOFを用いることで、親水性MOFに比べて H_2O_2 生成速度が約4倍向上することが分かった。図6dに二相反応系での推定反応メカニズムを示す。光照射によりMOF内で生成した励起電子が酸素を一電子還元し、 $\text{O}_2^{\cdot -}$ を生成する。生成した $\text{O}_2^{\cdot -}$ は素早く水相に輸送され、水相での不均化反応により、 H_2O_2 へと変換される。一方、MOFで生じた正孔は油相に存在するベンジルアルコールを酸化し、ベンズアルデヒドを生成する酸化反応に利用される。疎水化MOFを用いた場合、疎水性MOFは油相、生成した H_2O_2 は水相に存在し、両者が空間的に分離されるため、 H_2O_2 分解反応が大幅に抑制され、 H_2O_2 生成量が飛躍的に向上したと考えられる。

興味深いことに、本手法では水相の量やpH条件を最適化することによって、さらに H_2O_2 生成量を向上させることができる。水相の液量は生成される H_2O_2 の量に影響しないため、水相の液量を低下させることにより、水相に H_2O_2 を濃縮することが可能である。さらに、水相のpHを下げることや塩化ナトリウム水溶液を水相に用いることによって、 H_2O_2 の安定化や $\text{O}_2^{\cdot -}$ の不均化が促進され、 H_2O_2 濃度が上昇することが分かった。特に、 $\text{pH} < 1.0$ という通常Ti-MOFが崩壊する強酸性条件でも、二相反応系を用いることで持続的に反応を進行させることが可能であり、これは疎水性MOFが油相に存在する二相反応系における大きな特長の一

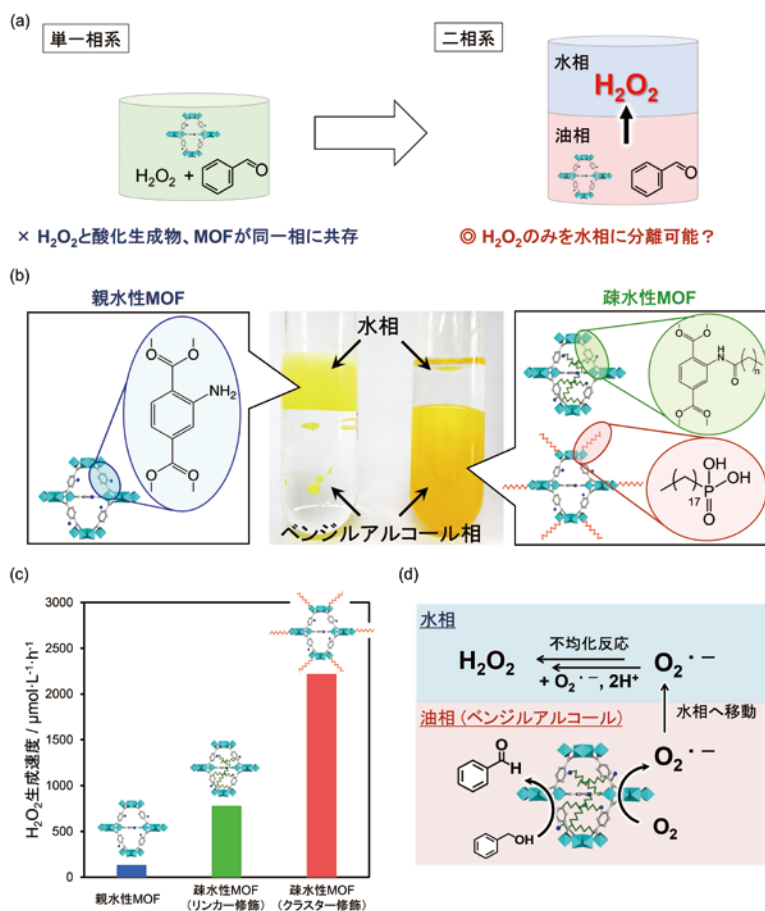


図6 (a) 二相反応系のコンセプト。(b) 親水性MOFや疎水性MOFを分散させた水とベンジルアルコールから成る二相反応系の外観図。(c) 親水性MOFと疎水性MOF(リンカー修飾とクラスター修飾)による二相反応系での一時間当たりの H_2O_2 生成速度。(d) 疎水化MOFの二相反応系での推定反応メカニズムの概略図。

つである。

リンカー修飾によるMOFの疎水化の場合、細孔空間内に長いアルキル基が導入されてしまい、細孔内の基質の拡散性が損なわれる場合がある¹⁷⁾。そこで、筆者らはアルキル基が非常に長いオクタデシルホスホン酸(OPA)を用いることで、MOFの細孔空間を封鎖することなく、MOFの粒子表面のみを疎水化させる手法を開発した¹⁸⁾。本触媒を用い、二相反応系でH₂O₂生成反応を行ったところ、リンカー修飾を施した疎水化MOFよりも約3倍のH₂O₂生成量の向上が見られた(図4c)。これは、MOF細孔内での反応基質であるベンジルアルコールや酸素の拡散性が向上したことに加え、O₂の拡散性を向上によってH₂O₂の分解が抑制されたためである。

以上のOPA修飾による疎水化と二相反応系はMOFの種類にかかわらず応用することができる^{9, 19, 20)}。Zr系MOFにおいても、疎水化して二相反応系で用いることにより、H₂O₂生成量が向上する¹⁹⁾。さらにZr-MOFのZr酸化物クラスターにTiを置換固溶させることによって、光触媒活性が向上した。これはTi添加により、有機リンカーからクラスターへの電子移動が促進され、クラスターに電子、有機リンカーに正孔という電荷の空間的分離により、光励起電子・正孔が長寿命化したためであると考えられる。つまり、二相反応系では疎水化するMOFの光触媒特性を向上させることによって、H₂O₂生成量を増加させることができる。

FeのようにH₂O₂と反応性の高い元素が含まれている光触媒はH₂O₂生成反応に利用することは極めて難しい。しかし、二相反応系では、光触媒とH₂O₂が空間的に分離されているため、反応系中でのH₂O₂分解反応を抑制できるという利点を有している。実際、Feを添加したZr-MOFを疎水化し、二相反応系で用いたところ、H₂O₂生成反応が高効率かつ持続的に進行した²⁰⁾。すなわち、H₂O₂を自発的に光触媒のない水相へ分離する二相反応系では、「光触媒とH₂O₂との反応性」という光触媒設計時の制約を除外できるため、光触媒の利用範囲を大幅に拡大させることができる。

本反応系は、H₂O₂の生成・分離を同時に行う初めての実証例であるとともに、MOFの水に対する構造不安定性やH₂O₂の光触媒共存条件下での不安定性に対して、反応場の構成からアプローチする独創的な試みといえる。さらに、本手法はMOFを触媒としたH₂O₂の生成・利用のみならず、さらには他の触媒材料や液相生成物の簡便な分離が望まれる他の反応系への応用展開も可能である。

稿で紹介した研究により、これまでMOF光触媒分野で敬遠されていた難還元性金属種のMOFが、優れた活性を示すことを見出している。さらに、光触媒として未開拓の物質群であったAl系やHf系MOFの光触媒特性の創出、およびMOFの新たな光化学物性を実証した^{15, 16)}。今後、H₂O₂生成反応の高効率化のみならず、MOFの光触媒特性に関する学理構築に向けた新たな足掛りとなることを期待している。MOFは無機分野と有機分野の橋掛けの材料であることから、両分野の知見や手法を活用し、高活性化を目指すことが可能である。飛躍的な活性向上を達成するためには、既存材料の視点からの改良ではなく、新材料の創製が必要不可欠である。機能拡張性に際限のないMOFだからこそ実現できる魅力的な材料設計を駆使することで、新規触媒の創出や反応場の開拓、さらには、その新規材料開発を通じた新たな知見や概念を提示することが可能であると筆者らは考えている。

参考文献

1. Y. Yamada, M. Yoneda and S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 1698-1701.
2. Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem*, 2022, 8, 2924-2938.
3. K. Fuku, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga, *Appl. Catal. B*, 2020, 272, 119003.
4. Y. Shiraishi, T. Taki, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa and T. Hirai, *Nat. Mater.*, 2019, 18, 985-993.
5. Y. Isaka, S. Kato, D. Hong, T. Suenobu, Y. Yamada and S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12404-12412.
6. P. Verma, Y. Kondo, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, R. Raja and H. Yamashita, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2021, 63, 165-233.
7. H. Yamashita, K. Mori, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, M. Wen, P. Verma and M. Che, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 8072-8096.
8. Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9, 1511-1517.
9. X. Chen, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 14404-14414.
10. Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 9270-9273.
11. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 2815-2821.
12. X. Chen, Y. Kondo, S. Li, Y. Kuwahara, K. Mori, D. Zhang, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 26371-26380.
13. Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 27909-27918.
14. Y. Kondo, K. Honda, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Kobayashi and H. Yamashita, *ACS Catal.*, 2022, 12, 14825-14835.
15. Y. Kondo, K. Hino, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Kobayashi and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2022, 58, 12345-12348.
16. Y. Kondo, K. Hino, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, 9530-9537.
17. Y. Isaka, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 5402-5406.
18. Y. Kawase, Y. Isaka, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 6743-6746.
19. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 1904-1910.
20. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4, 4823-4830.

おわりに

06

本稿ではH₂O₂生成を目的としたMOF光触媒の開発と、二相反応場の利用について紹介してきた。MOFの金属酸化物クラスターや有機リンカーのチューニング、助触媒担持によって、本反応の高効率化のみならず、犠牲的還元剤を必要としない酸素と水からH₂O₂を生成するMOF光触媒の開発を実現した^{14, 16)}。本