

COFによる光エネルギー化学変換 —過酸化水素を効率よく生成するCOF—

概要

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 Ji Sailun 氏（博士課程2年）・関 修平教授は、シンガポール国立大学・Yongzhi Chen 氏, Tie Wang 氏, Haipei Shao 氏, Ning Yan 氏, Donglin Jiang 教授, 北京郵電大学・Yuanyuan Guo 博士, シンガポール材料技術研究所・Ming Lin 博士と共に、物質輸送と電子移動が協奏した共有結合性有機構造体（COF）を用いて、高い効率で光誘起化学変換を達成し、過酸化水素を製造できる物質の提案を行いました。本研究成果は、英国の国際学術誌：*Nature Communications* に7月14日に掲載されました。

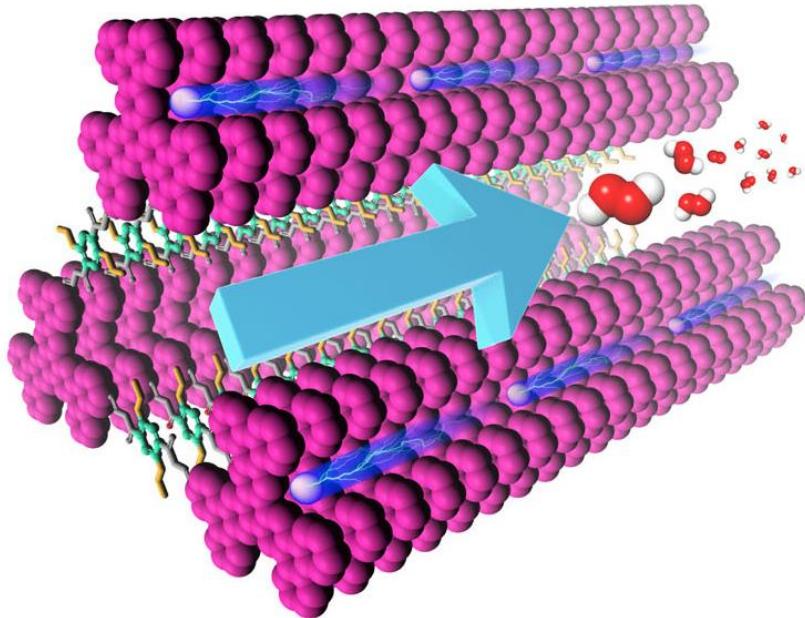


図 電子輸送チャンネルと水の輸送チャンネルが分離されたCOFの構造。

1. 背景

太陽光を化学エネルギーに変換する自然プロセスを模倣した人工光合成系の構築において、非常に高速に起こる電荷再結合に伴う光生成キャリアの利用率の低下が最も本質的な課題と考えられています。本研究では、精密に設計された共有結合性有機構造体(COF)を用いることで、水と空気のみを原料として、効率的かつ持続可能な太陽光から化学エネルギーへの変換を実現する新たな物質設計と光化学反応系の構築を行いました。

環境負荷の小さな酸化剤であり貯蔵可能なエネルギーキャリアでもある過酸化水素(H_2O_2)を太陽光・水・酸素から直接生成することを目標に、図1aに示すような多孔性電子共役型COFの設計を行いました。太陽光と水・酸素のみから H_2O_2 生産、というコンセプトは、従来の光触媒が一般的に電子と正孔の再結合速度が速く、エネルギーが熱として失われること、そして H_2O_2 が水と酸素に分解されてしまうという問題を抱えていることから、非常に困難とされてきました。従来のシステムでは、反応活性を維持するために犠牲触媒が必要となることが多く、全体として必ずしも環境負荷が低いとは言えない反応系が多くありました。

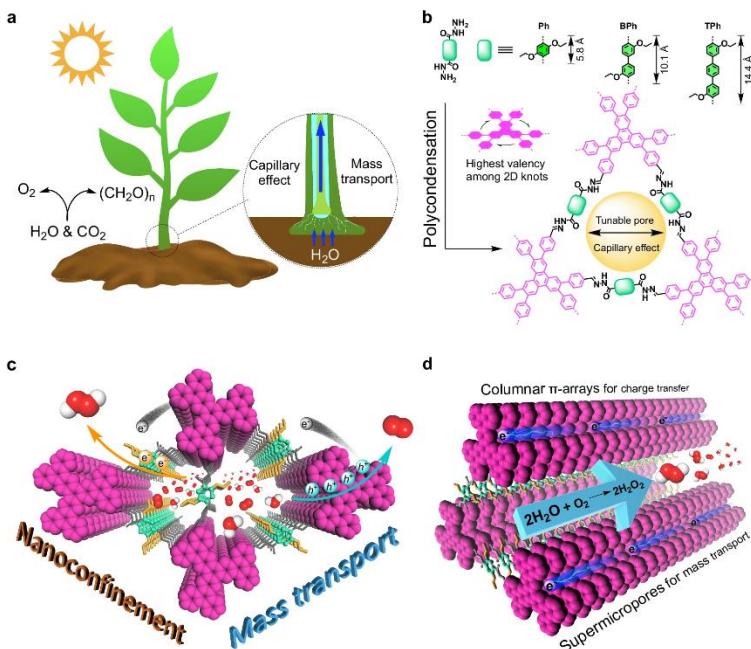


図1.a モデルとなる植物における光化学反応。b 6官能性コア分子をもとに形成した三角形型多孔構造を持つCOFの設計。c このCOF中における水の反応の模式図。d モデルとなる構造において水を輸送するチャンネルと、反応のための電子の輸送経路を分離した様子。.

Research Highlights

シンガポール国立大学・北京郵電大学・京都大学・シンガポール材料技術研究所からなる研究チームによるこのCOF(HPTP-Ph-COF)は、図1dに示すようにCOFの各結び目が6つのリンカーに接続され、それが積み重なって六角柱型の構造を有しています。これは、光吸収部位と化学反応部位のを最大化するのに適した構造で、太陽光にさらされると、COFは電荷分離を引き起こし、電子が電子豊富な領域であるリンカー構造が積み重なった部分に、正孔が六角柱側に分離して存在すると推定されます。この空間的分離は電荷再結合の抑止に重要で、図1cに示すように化学反応を引き起こすのに十分な時間、電子と正孔が存在し続けることができます。

これらの構造的な特徴が、実際に機能することを検証するために、材料中の電荷の輸送特性(移動度)を非接

触で検出する非接触法である時間分解マイクロ波伝導率 (TRMC) を用いて評価を行い、実際に電荷分離状態が持続していること、また電子と正孔がそれぞれ COF 中で効率的に輸送できることを明らかにしました。特に、COF 中の正孔が H_2O_2 を生成する酸化反応を引き起こすこと・酸素を還元するのに十分な時間電子が存在していること、をそれぞれ直接観測することに成功しています。

可視光暴露下において HPTP-Ph-COF は、60 分で 1.73 mM の H_2O_2 を生成し（1 時間あたり 8.6 mmol/g の速度に相当）し、これは従来の過酸化水素生成系と比較してきわめて高い値となっています。この理由は、図に示す細孔構造が、原料となる水と酸素の輸送を効率的に引き起こすことに依ると考えられます。さらにこの材料は、近紫外光である 400 nm の光の照射下で 23% に達する量子収率と、1.06% の光エネルギー変換効率を達成できることが明らかとなりました。

この COF をもとにした触媒系は、さまざまな環境においても優れた安定性を示し、たとえば淡水・海水・酸性または塩基性条件下でも性能の低下がほとんどありませんでした。実際に図 2d に示すように、COF を薄い層として膜反応器を製作し、光照射下で水と空気の膜通過に伴い、連続的に H_2O_2 溶液を生成できることも実証しています。この反応器の構造劣化はほとんど観測されず、連続的な反応が可能であることを示しています。

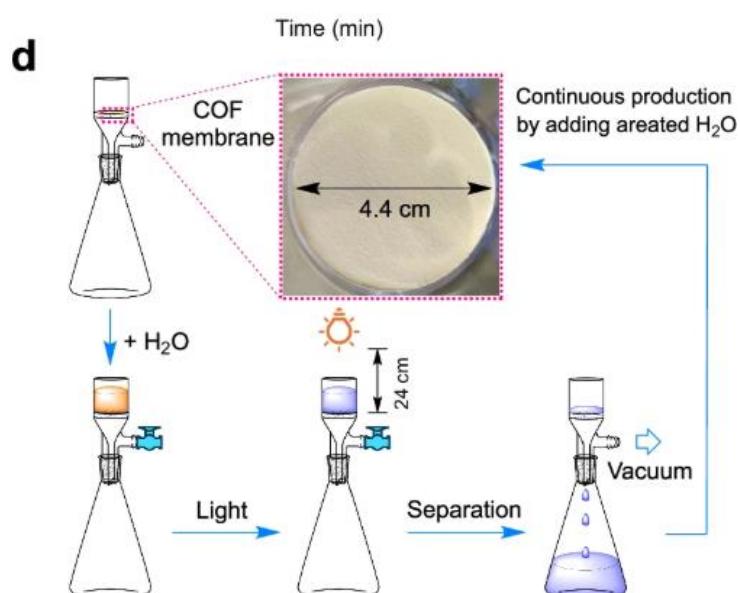


図 2. HPTP-Ph-COF をもとにした膜反応器。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、COF を光エネルギーの捕集・触媒としてだけでなく、その細孔構造を十分に生かして、COF のみからなる反応器としてのトータルシステムが構築可能であることを示しました。いわゆる高分子材料でありながら、共有結合性をもとにした高い安定性と電子輸送能、また細孔構造を物質の輸送経路として用いるという戦略は、さまざまな物質変換に利用できる可能性を秘めています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 (22H00314, 20H05867, and 20H05862)

- ・科学技術振興機構 戰略的創造研究推進事業 CREST 「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」(JPMJCR23O3)
- ・文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(21H05480)

<用語解説>

1. COF : Covalent Organic Framework (共有結合性有機構造体)。多くの場合、炭素一窒素やホウ素一酸素などの可逆的結合形成反応を数箇所並行して行うことで、構造欠陥を修復しながら周期的細孔構造を得る合成法が用いられる。
2. 電子ドナー：正電荷を安定に保持しえると推測される構造ユニット。
3. 電子アクセプター：正電荷を安定に保持しえると推測される構造ユニット。
4. 時間分解マイクロ波伝導度測定：サンプルを設置した共振器へのマイクロ波の照射により非破壊・非接触で速やかに材料の電気伝導度を評価する測定手法。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Covalent organic framework photocatalysts for green and efficient photochemical transformations (2次元共役 COF 光触媒による高効率化学変換)

著 者 : Yongzhi Chen, Yuanyuan Guo, Tie Wang, Sailun Ji, Haipei Shao, Ming Lin, Shu Seki, Ning Yan, Donglin Jiang

掲 載 誌 : *Nature Communications* DOI : 10.1038/s41467-025-61853-4