

高効率 COF 光触媒

—重項・三重項エネルギーをともに効率よく捕集する 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・Ruoyang Liu 氏, Dan Zhao 氏, Haipei Shao 氏, Yongzhi Chen 氏, Tie Wang 氏, Donglin Jiang 教授, 南洋工科大学・Minjun Feng 博士・Tze Chien Sum 教授, 山西大学・Juan Li 博士, シンガポール材料技術研究所・Ming Lin 博士と共同で、電子移動を最適化した共有結合性有機構造体（COF）を用いて、光の利用効率を大きく高めた光触媒活性 COF の形成に成功しました。本研究成果は、英国の国際学術誌：*Nature Materials* に7月16日に掲載されました。

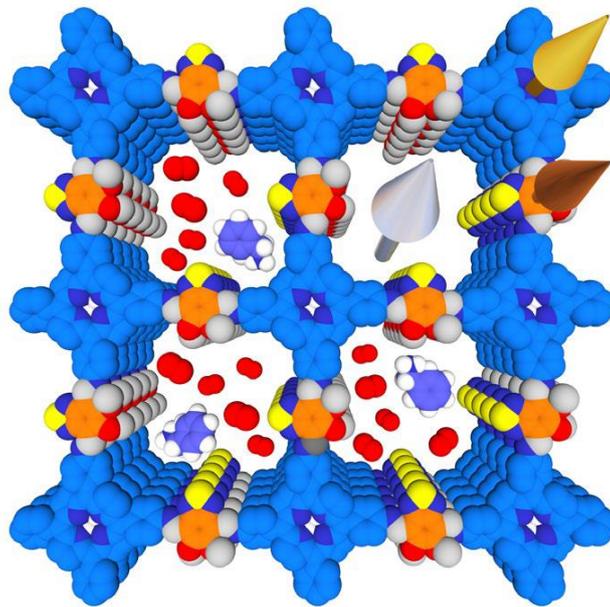


図 電子受容性・供与性のユニット相互が積み重なった COF の構造.

1. 背景

光を使って化学反応を加速する光触媒は、将来のエネルギー・化学産業に不可欠なグリーンテクノロジーとして期待されています。通常、光励起に伴う電子状態は一重項状態（シングレット）か三重項状態（トリプレット）のいずれかになります。シングレット状態は短距離走者のように素早く反応し、後に続く電子移動によく変換されますが、その寿命は短い一方で、トリプレット状態はより遅く、エネルギーそのものを効率的に伝達します。現在のシステムのほとんどは、これらの状態のどちらかだけを有効に利用すべく設計されています。これらの状態を相互に変換する試みも盛んにおこなわれていますが、両者を連携させて太陽エネルギーをより有効に活用すべく本研究の COF は設計されています。

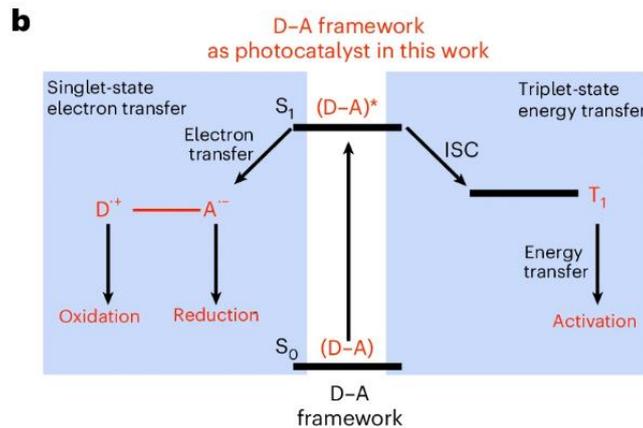


図1.D-A型COFにおける一重項・三重項励起状態と生成される電子-正孔の流れ。

Research Highlights

シンガポール国立大学・南洋工科大学・京都大学・山西大学・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は、従来のCOFとは異なり、図1bに示すように、光によって生成される短寿命の一重項励起状態と長寿命の三重項励起状態の両方を効率よく捕捉する構造を有しています。電荷分離を経た電子輸送・励起エネルギーの物質内移動が共に効率よく機能し、効率的な光触媒反応を引き起こすことができました。さらにこのCOFは低エネルギーの赤色光（近赤外線も含む）でも機能し、金属や追加の添加剤を必要としません。合理的な設計と強固な骨格構造により、太陽光エネルギーを利用した化学反応の新たな基準となる物質であると考えています。

今回用いたCOFは、電子供与性（ドナー）-電子受容性（アクセプター）が相互に結合し、それぞれが積み重なったD-A型構造により、可視光領域から近赤外（NIR）領域まで、非常に広い光吸収範囲を示します。強力な集光能力で知られるポルフィリンは、ベンゾチアジアゾールアクセプターと組み合わせることで、吸収端を大幅に赤方偏移させて、その電子状態を反映するバンドギャップをきわめて狭くします。図2にその構造を示しますが、 $H_2P-BT(OMe)_2-COF$ は、近赤外（NIR）領域となる約1000 nmまでの光子を効果的に吸収できます。この広帯域吸収は、光触媒プロセスを駆動するには通常不十分とみなされる太陽光スペクトルのより広い領域を利用できる点で特に重要です。さらにD-A COF中の高密度に配列したポルフィリンおよびベンゾチアジアゾールユニットは、電子移動経路における複数の酸化還元中心として機能し、広範なポルフィリン π アレイはエネルギー移動経路における反応ハブとしても機能していることが明らかとなりました。

加えて電子ドナーの積層構造領域と電子アクセプターの領域を空間的に分離するという設計戦略により、電荷分離後の再結合を抑制することができます。時間分解マイクロ波光伝導度（TRMC）測定によってこの電荷分

離後の再結合過程を含めた直接観測が行われ、光生成電子と正孔が COF 内の異なる領域に閉じ込められ、再結合によって再度形成される励起状態から光を発してエネルギーを失う無輻射失活によるエネルギー損失が低減されていることが明らかとなりました。生成された電荷は、長寿命の三重項励起子と共に効率的な化学変換・触媒反応に用いられていることも明らかです。

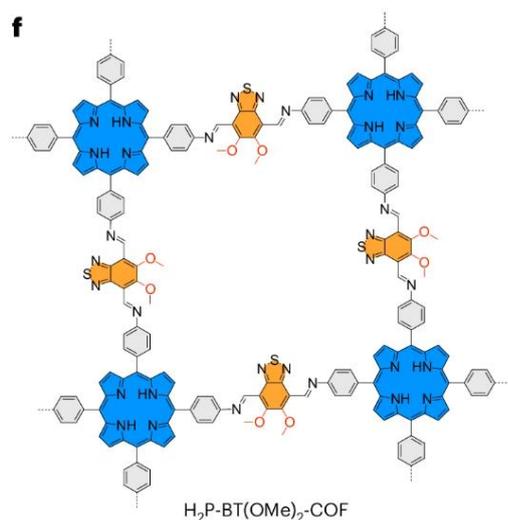


図2 今回設計した D-A 型 COF : H₂P-BT(OMe)₂-COF.

近赤外領域の光吸収に伴う触媒活性は深赤色 LED 光照射下で行われ、この COF は極めて高い有機カップリング反応活性を示すことが明らかとなりました。例えば、ベンジルアミンはわずか 10 分でほぼ完全に変換され、98%の収率と 99%以上の選択性を達成しました。特筆すべきは、金属・助触媒・犠牲剤を一切使用せず、温和な条件下でこの反応が進行したことです。近赤外光を利用可能とするこの COF は、太陽光の効率的な利用においてカギとなる材料となると考えています。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、シングレット状態をもとにした高速電子移動と、三重項状態を介した直接エネルギー移動とともに COF 中の異なる部位で最適化し、高い活性を示す光触媒の提案を行っています。この二状態最適化 COF ともいべき設計戦略は、太陽光エネルギーから化学エネルギーへの変換における長年の障壁を解決するだけでなく、エネルギー利用効率の最適化を図るうえで重要な戦略となるでしょう。

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 戦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」(JPMJCR2303)
- ・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—窒素やホウ素—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 : Harvesting singlet and triplet excitation energies in covalent organic frameworks for highly efficient photocatalysis (一・三重項励起エネルギーを効率よく捕集する2次元共役COFとその光触媒への展開)

著者 : Ruoyang Liu 1,8, Dan Zhao 1,2,8, Sailun Ji3, Haipei Shao1,4, Yongzhi Chen 1, Minjun Feng5, Tie Wang2,6, Juan Li 7, Ming Lin 4, Tze Chien Sum 5, Ning Yan 6, Shu Seki 3 & Donglin Jiang

掲載誌 : *Nature Materials* DOI : 10.1038/s41563-025-02281-z