

結合様式の制御により高効率な水素発生反応を実現

—有機二次元高分子光触媒の創出に新たな戦略を—

概要

ベルリン工科大学 Arne Thomas 教授、Samrat Ghosh 同研究員、Jin Yang 同博士課程学生、Reinhard Schomäcker 同教授、京都大学大学院工学研究科 関修平 教授、筒井祐介 同助教らの研究グループは、ポツダム大学 Peter Saalfrank 教授、ヘルムホルツ協会 Roel van de Krol 教授らと共同で、Covalent Organic Framework (COF) とよばれる材料の設計に対して結合様式を制御することで、その電荷輸送特性および水素発生効率を大きく向上することを見出しました。

COF 材料は電荷輸送に必要なπ共役電子系と物質輸送に必要な多孔性を兼ね備える事ができ、物質輸送の効率化や電荷の生成効率の向上が期待されています。しかしながら、COF 材料の開発には反応物の組み合わせ探索が多く行われてきたものの、反応物同士の繋ぎ合わせ方にはほとんど注目がなされてきませんでした。本研究の成果により、今後の材料探索に結合様式の制御という新たな自由度が加わり、より優れた特性を有する新規 COF 材料の展開や水素発生効率の向上を通して持続可能な社会に向けた材料開発の一助となる事が期待されます。本成果は、2022 年 10 月 23 日に英国の国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。

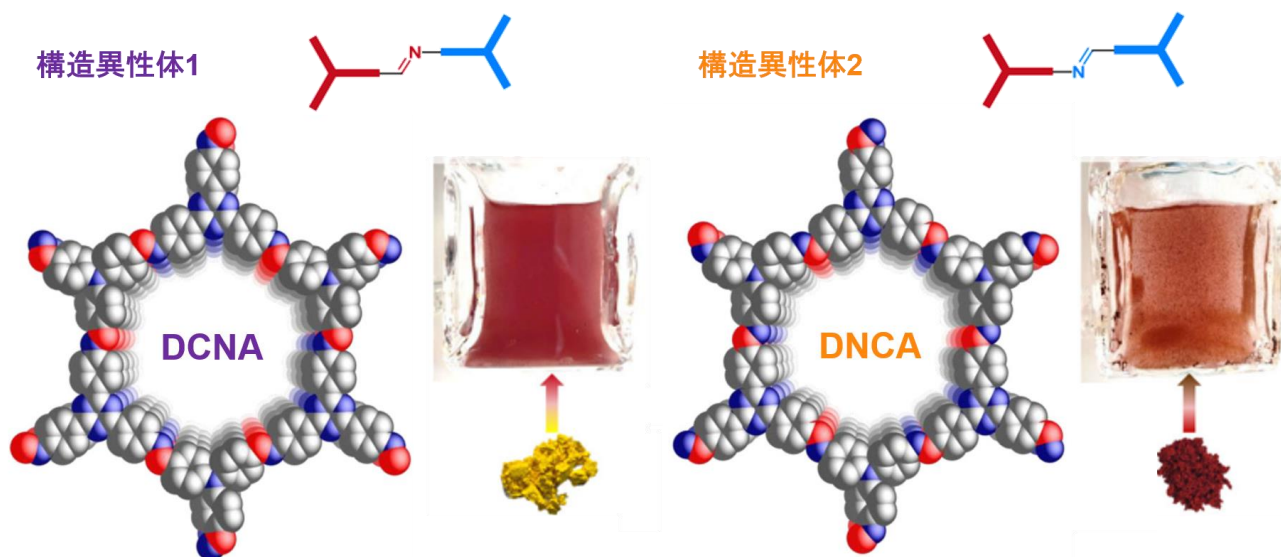


図: 新規設計した Covalent Organic Framework における 2 種類の構造異性体と水素発生反応の模式図。結合様式に着目したことで、水素発生反応が 8 倍以上に向上した。

1. 背景

近年、持続可能な社会の実現に向けて、太陽光発電などの自然エネルギーの利用や水素生成によるエネルギー問題の解決などさまざまなアプローチが提案されており、このための材料として高効率で電荷を輸送できる材料が探索されています。数種類の小さな有機分子を「部品」として組み合わせることで巨大な分子を構築する Covalent Organic Framework (COF) は、電荷を輸送するのに必要なパイ共役電子系を有しています。さらに、材料中に規則的な空孔を作り込むことができるため、この多孔性を利用した物質輸送の効率化や電荷の生成効率の向上が期待されています。しかしながら、COF 材料の探索には組み合わせる有機分子の「部品」の探索が多く行われてきたものの、「部品」同士の繋ぎ合わせ方にはほとんど注目がなされてきませんでした。そこで、本研究グループではこの繋ぎ合わせ方に着目して材料設計を行い、電荷輸送特性・水素発生反応の評価を行いました。

2. 研究手法・成果

「部品」となるモノマー⁽¹⁾として、ドナー性⁽²⁾を有するトリフェニルアミン骨格 (D) とアクセプター性⁽³⁾を有するトリフェニルトリアジン骨格 (A) を用いて、脱水縮合を行うことでイミン結合 (-C=N-) を形成することができます。これらの骨格はアルデヒド基もしくはアミノ基で化学修飾されていますが、繋ぎ合わせの手法としてこのイミン結合の方向性 (-C=N-または-N=C-) に着目して、アルデヒド基とアミノ基を交換したモノマーから COF を合成し、それぞれ結合の順序に応じて DCNA、DNCA と名付けました。DCNA と DNCA はどちらも結合様式を除いて同じ構造を取っており、高い結晶性を有していることが X 線回折測定から分かりましたが、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 測定によって比表面積⁽⁴⁾測定を行ったところ、DNCA は $456 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であったのに対して、DCNA は $1066 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と 2 倍以上高い比表面積値を示しました。

さらに、研究グループはアミノ基の非共有電子対に注目し、アスコルビン酸を用いた酸処理を行いました。COF 材料の多孔性によって、アスコルビン酸は容易に物質内部まで到達することができ、効率的かつ可逆的にアミノ基をプロトン化することができます。水素発生効率化のためには①光吸収と励起子の形成、②電荷分離と電荷輸送、③表面反応が鍵となりますが、①と②の過程を評価するため、非接触評価手法である光励起時間分解マイクロ波電気伝導度測定法 (Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity: FP-TRMC) によって、これらの材料の光電気伝導度を評価しました。酸処理を行った後の光電気伝導度は、DNCA では $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、DCNA では $0.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、DCNA の方が光電気伝導度が優れていることが分かります。このように、結合の方法性によって全く異なる光電気特性を与えるため、最適な材料設計のためには従来のような「部品」の選択だけではなく、結合様式も考慮に入れた材料設計が必要であることが分かりました。

電子状態の変化が光触媒効果に与える影響を調べるため、水を用いた水素発生反応を行ったところ DNCA では $9.57 \mu\text{mol h}^{-1}$ (1g あたり 3.19 mmol h^{-1} 相当) の速度で水素発生が行われるのに対し、DCNA では $83.66 \mu\text{mol h}^{-1}$ (1g あたり $27.89 \text{ mmol h}^{-1}$ 相当) と 8 倍以上もの高効率で水素発生が進行することが分かりました。理論計算によると、酸処理により伝導帯⁽⁵⁾のエネルギーが大きく下がりますが、価電子帯⁽⁶⁾のエネルギーはほとんど変化を受けません。DCNA において、水素反応を引き起こすのに十分な伝導帯のエネルギー準位と、高い電荷輸送特性が兼ね備えわっていることが高い水素発生率の要因となっていると考えられます。

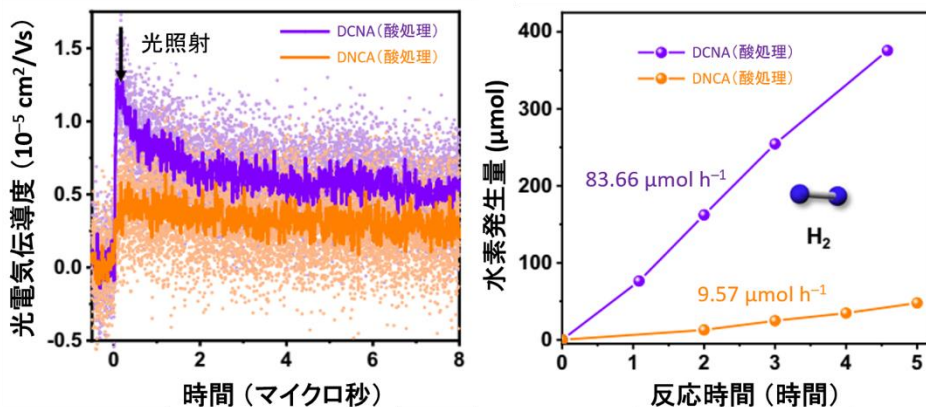


図: 時間分解マイクロ波電気伝導度測定法による過渡光電気伝導度の見積もり (左図)。酸性条件下での水素発生量の時間変化 (右図)。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、結合の方向性に着目して COF 材料設計を行い、水素発生の効率化を達成しそのメカニズムを明らかにしました。本研究で見られる結合の方向性の重要性は本系にとどまらず多種多様な結合に関して成り立つものであり、今後の探索に新たな自由度が加わったことでより優れた特性を有する新規 COF 材料の展開が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、China Scholarship Council、the Berlin Graduate School of Natural Sciences and Engineering, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Germany's Excellence Strategy-EXC 2008-390540038-UniSysCat) および、BMBF (Fördermaßnahme CO2-WIN, Förderkennzeichen 033RC024, PRODIGY)、the Alexander von Humboldt foundation、Projekt DEAL の支援を受けて行われました。

<用語解説>

- (1) モノマー：高分子を構成するユニット（分子）のこと。単量体ともよばれ、多数のモノマーが結合することで高分子を得ることができる。
- (2) ドナー性：電子を与えやすい性質のこと。
- (3) アクセプター性：電子を受け取りやすい性質のこと。
- (4) 比表面積：単位体積もしくは単位質量あたりに対する表面積の大きさ。分子の脱吸着能と関係する。
- (5) 伝導帯：電子が詰まっていないエネルギー準位や軌道のこと。
- (6) 価電子帯：電子が詰まっているエネルギー準位や軌道のこと。

<研究者のコメント>

持続可能な社会の形成のためには近年のエネルギー問題への対応が不可欠です。本研究での発見は、材料設計においてさらなる自由度を与え、材料開発を加速する可能性を持っていると考えられます。今後は、本研究で得られた知見を活かし、さらなる材料開発やそのメカニズムの理解に繋がりたいと考えています。(筒井祐介)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Constitutional isomerism of the linkages in donor-acceptor covalent organic frameworks and its impact on photocatalysis (ドナーアクセプター混合型共有結合性有機分子骨格における構造異性体の設計が光触媒に与える影響)

著者：Jin Yang, Samrat Ghosh, Jérôme Roeser, Amitava Acharjya, Christopher Penschke, Yusuke Tsutsui, Jabor Rabeah, Tianyi Wang, Simon Yves DjokoTameu, Meng-Yang Ye, Julia Grüneberg, Shuang Li, Changxia Li, Reinhard Schomäcker, Roel Van De Krol, Shu Seki, Peter Saalfrank, Arne Thomas

掲載誌：Nature Communications, DOI : 10.1038/s41467-022-33875-9