

令和 5 年 4 月 25 日現在

機関番号：82717

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14734

研究課題名（和文）ポリアジン共役構造体のバンドエンジニアリングと水分解電極触媒への応用

研究課題名（英文）Band Structure Engineering of Triazine Covalent Frameworks toward Water Splitting Electrocatalyst

研究代表者

佐藤 宏亮（Sato, Kosuke）

公益財団法人相模中央化学研究所・その他部局等・副主任研究員

研究者番号：10815955

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、近年着目されている有機共役骨格について、新規分子構造をデザインし、実際に合成した。分子構造を変えることで、電子・光物性を制御できることを示した。集積構造の形成について検討し、従来はランダムなネットワーク様構造を取る材料について、わずかな構造の差を利用し層状構造やシート構造をつくることに成功した。作製した有機共役骨格材料は、燃料電池などに応用が期待される電極触媒として機能した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電解反応を促進する電極触媒は、白金等レアメタルが用いられるため、代替材料の開発が希求されている。有機共役骨格材料は、資源制約がなく分子構造を自在に制御可能なことから、魅力的な代替材料である。本研究では、酸素還元電極触媒として機能する新たな二次元性有機共役骨格を作製し、分子構造と性能の関係を考察することで、より高性能な有機電極触媒を設計するための方針を示した。すなわち、貴金属に依存しないエネルギー変換技術の発展に貢献するものといえる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we designed and synthesized novel covalent organic frameworks, which have been focus of much attention in recent years. It was shown that electronic and photophysical properties can be controlled by changing the molecular structure. We also investigated the formation of assembled structures, and succeeded in creating layered and sheet structures of triazine network polymers. Tuning the slight structural differences in the molecules, the ordered structure was realized despite they conventionally have random network structure. The organic conjugated skeleton materials prepared by this study functioned as electrocatalysts expected to be applied to fuel cells and other devices.

研究分野：材料化学

キーワード：共有結合性有機骨格 トリアジン 有機半導体 二次元材料 分子設計 ネットワークポリマー 電極触媒 酸素還元

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) トリアジン環を含む共有結合性有機骨格やネットワークポリマーは、トリフェニルトリアジン構造に由来する高い平面性、芳香環の連なりにより形成される特徴的な電子構造によって、光・電気に関わる多彩な機能の発現が報告されている。中でも光触媒としての応用は盛んに研究されており、ヘテロ芳香環中の電子の偏りにより触媒活性点と、分子設計によりチューニング可能な半導体様の電子構造とが両立する、魅力的な材料群として知られる。トリアジン重合体のバンド構造の制御に関して、モノマーを多段階共重合する手法や、リンカー長を延ばす手法といった報告がある。いずれもトリアジン重合体の分子構造とバンド構造との関係を議論しているものの、いずれも限定的な範囲に留まっており、構造制御した材料の機能化例は多くはなく、とりわけ電極触媒への応用例は少ない。

(2) トリアジン重合体の合成に関する先行研究では、塩化亜鉛の融液での処理や強酸条件でのシアノ基の三量化によって、トリアジン環を形成して重合する手法が知られている。しかし、これらの手法では適用できるモノマーの種類が狭いことが指摘されており、加えて塩化亜鉛融液条件では高温によるカーボン化の併発、強酸条件ではシアノ基よりも反応性の高い環ユニットがモノマーとして使用できない、といった欠点がある。近年では、反応性の高いアミジンを経由する新手法も提案されているが、いまだ適用例は少なく、穏和な液相合成への需要は大きい。もし、トリアジン重合体を形成するためのモノマーの種類を拡張可能な手法が開発できれば、有機半導体材料の最大の利点である構造多様性を、一層活用することができる。

(3) 水の電気分解を触媒する電極材料の開発は、電気化学成立以来の課題であり、現在でも燃料電池を中心としたエネルギー技術の発展の基幹にある。該反応に高い触媒活性を示す白金等の貴金属類を代替できるような高い活性を有する材料として、先行研究では、ピリジン環やトリアジン環を含む共役材料がメタルフリーの電極触媒として機能することが報告されている。電極触媒材料には、反応促進のための反応種との相互作用点、および集電体から反応点までキャリアを輸送する機能が求められる。もし、含トリアジン共役ポリマーの電子構造や活性点を自在に制御できるようになれば、有機電極触媒の開発は大きく進展する。

2. 研究の目的

○新規トリアジン系共役構造体の合成およびその電子構造の系統的な制御

共役構造の拡張のため、フェニル基、ピリジレン基、チエニレン基などの芳香環とその組み合わせをリンカーユニットとして用いる。いくつかの材料を系統的に合成し、光物性や電気化学的な特性を調べることで、分子構造と物性の相関を検証する。現在の知見では、いくつかのヘテロ芳香環は従来法による合成が困難であるのは明らかなので、新たな手法を開発する。

○酸素還元電極触媒としての応用可能性の検証と最適化

トリアジン重合体は酸素との相互作用点を有するヘテロ芳香族窒素を有しており、これに追加して異なるヘテロ芳香環を共役平面内に組み込むことで、電極触媒としての特性向上が期待される。どのようなリンカーユニットをトリアジン環間に導入すれば、高い電極触媒作用を得られるのかを検証する。加えて、材料を触媒としてより高機能化させるため、表面積の増加や導電性カーボンとの複合化を検討することで、電極としての性能の上限を目指す。

以上のテーマを総合することで、分子設計と高次構造とを俯瞰した視点でもって、トリアジン重合体の電極触媒としての機能の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で標的としたヘテロ芳香環を組み込んだトリアジン重合体に関して、(1)新規重合体の合成・合成法の開発、(2)分子設計による電子物性・集積構造の制御、を企図して、トリアジン環間のリンカーユニットを系統的に変更した重合体を合成した上で、対応する物性を分析した。上記の知見に基づき、(3)酸素還元電極触媒としての機能化、に関して評価し、特性向上のための最適化を目指した。各々の詳細を以下に示す。

(1)新規重合体の合成・合成法の開発

既知の合成条件ではカーボン化が競合することが指摘されていたジシアノピリジンをモノマーとする重合体に関し、新たに無機塩基/相間移動触媒とモノマーとを有機溶媒に均一溶解した条件の適用を試みた。開発した液相塩基による手法を、ピリジン環を含む各種ジニトリルモノマーに適用し、特にドナー性ユニットを含む新規分子構造を有する材料を合成した。

(2)分子設計による電子物性・集積構造の制御

電子構造のチューニングに関して、主にチオフェン環を含むドナー性ヘテロ芳香環の導入により、吸収波長の変化や酸化電位の変動を調べた。集積構造の制御に関し、立体障害を排除可能なリンカーの組み合わせを検討した。一般にはフェニル基・ピリジル基といった結合位置のオルト位にプロトンをもつ環の組み合わせでは、幾何的な反発によりつながった2環は平面性を失う。これを解決するため、2,5-チエニレン構造と2,5-または2,6-ピリジレン構造を連結させ

たリンカーを用いることで、最安定構造を平面にする分子設計を試みた。材料を実際に合成し、2次元性の材料としての性質の発現を確かめた。

(3) 酸素還元電極触媒としての機能化

溶存酸素との相互作用点として機能するピリジン環を組み込んだトリアジン重合体材料について、酸素還元電極触媒としての評価を行った。リンカーの分子構造の異なるいくつかの材料について検討し、ユニットの平面性や計算化学的に算出される電子密度といったパラメータが、触媒活性に与える影響を解析した。また、見出した有望な材料について、導電助剤であるカーボン類との複合化方法を最適化し、特性の向上を試みた。

4. 研究成果

“研究の方法”節における(1)-(3)と対応した成果の概要を以下に示す。多様なモノマーユニットを2次元性有機材料に組み込む手法として、ヘテロ芳香環の連結位置の重要性を提示した。最終的に、トリアジン環間に特定の置換位置で結合したピリジレン基・チエニレン基を配置した2次元性トリアジン重合体が、有機材料からなる酸素還元電極触媒として高い活性や耐久性を示した。系統的に作成した材料との分子構造や形態の比較より、以下のトリアジン重合体における電極触媒材料の設計指針を見出した。

一次構造の平面性に由来する層状構造を有し、剥離により表面積の確保が可能であること
平面性を実現するため、立体障害を回避できる置換位置のヘテロ芳香環が有用であること
ドナー性置換基と活性点であるピリジン環を有し、これらが同一平面上にあること
液相重合時にカーボンを混在させる系で合成可能であり、複合化が容易であること

本研究を通して得られた材料設計の指針は、今後の環境調和型有機電極触媒の開発に大きく寄与することが強く期待される。

(1) 新規重合体の合成・合成法の開発

相間移動触媒としてクラウンエーテルを利用した無機塩基を用いる条件で、各種トリアジン重合体の液相合成に成功した。この条件は、150~220 の沸点を有する非極性溶媒を用いて、シアノ基の位置異性体、2環・3環の連結芳香環をリンカーに有するジニトリルモノマーの重合に適用可能であった。一方で、ジ(5-シアノ-ピリジン-2-イル)-チエノチオフェンのような高対称性かつ縮環系のモノマーでは、難溶性のために重合が進行しなかった。最終的に、既知の手法では合成の困難であった5種類を含む計12種類のトリアジン重合体を合成、分析した。

(2) 分子設計による電子物性・集積構造の制御

合成した各種リンカーユニットを有するトリアジン重合体について、その高次構造を調べた。トリアジン環間に1環のみリンカーを有する場合、オルト置換を除いてポリマーは平面性となり層状構造となることが知られているが、本研究で見出した合成条件においても同様の挙動を示した。従来、ピフェニル捻じれにより2環リンカーの重合体で層状構造を得ることは困難であったが、今回提案しているチエニレン-ピリジレン系の組み合わせでは層状構造の重合体を得ることが可能であった。この重合体は面内方向の周期性が弱く、酸性水溶液中で容易に剥離しナノシート状の形態を与えた。従来、共有結合性有機骨格の研究は結晶性の向上に傾倒しがちであったが、面内方向の規則性が低い2次元層状構造が、剥離による表面積の向上に有効な構造であること示した。一方、ピリジレン-チエニレン-ピリジレンの3環リンカーでは最安定構造は平面であるにもかかわらず等方的な非晶性の高次構造となった。密度の低下を伴う大環状構造の形成難のため、ポリマー鎖の相互貫入が優先したものと推察される。

電子構造の制御について、よく知られているフェニル基をリンカーに有するトリアジン重合体では価電子帯の準位-6.6 eV、バンドギャップ 2.98 eV のところ、今回設計したエチレンジオキシチオフェンとピリジレンによりD-A系を形成した材料では、価電子帯-5.6eV、バンドギャップ 2.44eV までナローギャップ化に成功した。理想的には酸素還元反応が起こる電位域でドーブが起こりキャリア輸送能を発現する材料が好ましいものと考えられるが、平面性かつドナー性のユニットを用いた本研究では、この水準まで価電子帯を向上することは叶わなかった。

(3) 酸素還元電極触媒としての機能化

ヘテロ環を組み合わせで合成したトリアジン重合体について、その酸素還元電極触媒としての特性を調べた。チオフェン環とピリジン環を有する材料で、従来のベンゼン環でトリアジンをつないだ材料と比べてオンセット電位は向上した。また、回転電極法による反応電子数解析では、4電子反応が主要経路であった。ピリジレン-チオフェン構造を有するトリアジン重合体が、高い酸素還元電極触媒特性を示した理由を、計算化学的な手法で解析した。DFT計算により算出されたエネルギーダイアグラムに基づいた解釈をすると、酸素分子への吸着点として機能するピリジン環窒素および2位の炭素に対し、ドナー性のチエニル基が隣接することで、電子密度が向上し反応中間体-00H(ads)のエネルギーが低下することによって、反応障壁が低下したものと考えられる。

今回提案した液相条件に加え、ナノシート化・無溶媒法によるバルク粒子・カーボン混在下での合成法など、電極触媒の総体をコンポジットとみてその形成手法を検討した。ナノシート化やカーボン混在下での複合化が、活性の向上に効果的であった。最も特性が向上した材料では、オンセット電位 0.81 V vs. RHE と既存の有機電極触媒の最高値に匹敵した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sato Kosuke, Osada Nodoka, Aihara Hidenori	4. 巻 13
2. 論文標題 Thienylene combined with pyridylene through planar triazine networks for applications as organic oxygen reduction reaction electrocatalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 11794 ~ 11799
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3ra01431b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長田和, 佐藤宏亮, 毛塚智子, 相原秀典
2. 発表標題 トリアジン重合体の合成と酸素還元電極触媒への応用
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回 CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤宏亮, 長田和, 伊東皓樹, 相原秀典
2. 発表標題 低結晶性層状トリアジンネットワークの合成と剥離、および有機電極触媒への応用
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 トリアジン重合体担持カーボン触媒、およびそれを用いた触媒電極	発明者 佐藤宏亮, 相原秀典	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、220201-277	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------