

研究成果報告書

所属機関
京都工芸繊維大学

職名
准教授

氏名
井本 裕顕

研究テーマ

ヘテロ元素を活かした高分子光触媒の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

背景

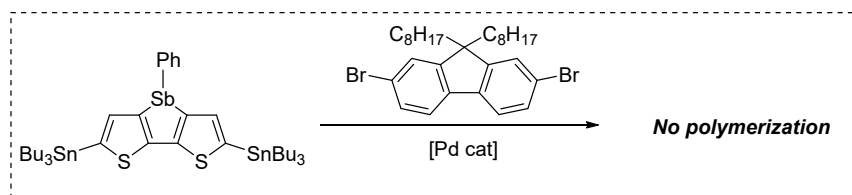
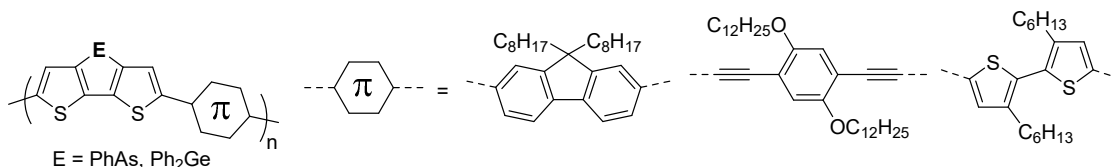
光触媒は、無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを活用することで、水素・過酸化水素といったエネルギーキャリアや、汚れを分解する活性酸素（一重項酸素など）を生成できることから盛んに研究されている。これまで、酸化チタンなどの無機微粒子が光触媒として用いられることが多く、重量や成型加工性に課題がある。無機系光触媒を補完する技術として、高分子系光触媒が注目を集めている。高分子系光触媒は、軽量性や成型加工性に優れている一方で、変換効率や耐久性に課題があり技術革新が求められている。

目的

本研究では、高分子系光触媒の高効率化・高耐久化に資する分子設計を確立することを目的とした。励起子寿命の長い三重項状態を経由したエネルギー移動を可能とするため、重原子効果の期待できる第4周期以降の元素を組み込むことを着想した。この際、一般的に重原子は炭素との結合が弱くなる傾向にあるため、有機分子内に安定して存在することのできる元素の選択が重要となると考え、適切な元素の選定を行うことを本研究の課題としている。

2. 研究成果および考察

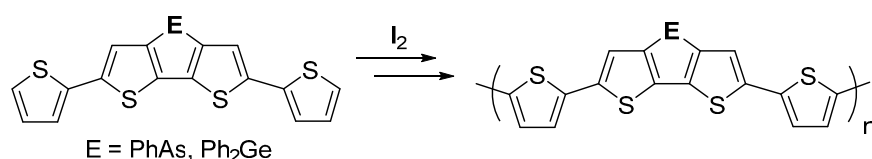
本研究で用いる高分子系光触媒の基本構造として、共同研究者の岡弘樹氏（東北大学・講師）が報告しているポリチオフェン系を参考に（Adv. Funct. Mater. 2018）、ピチオフェンを無機元素で架橋したジチエノヘテロール骨格に着目した。導入する無機元素として、ヒ素・アンチモン・ゲルマニウムを選択した。ヒ素は井本が既に一重項酸素発生剤の光増感剤として優れた性能を報告しており（Macromolecules 2020）、同じ15族（Sb）と4周期（Ge）から1つずつ選択した。ジチエノアルソール（As）・ジチエノゲルモール（Ge）のジブロモ化はスムーズに進行し、安定にモノマーを合成することができた。そして、ジチエノアルソール・ジチエノゲルモールのジブロモ体は遷移金属カップリング重合が進行し、目的とするポリマーを得ることができた（Scheme 1）。一方で、ジチエノスチボール（Sb）は不安定で、モノマー合成が困難であった。ジスタニル体の合成・単離には成功したが、Stilléカップリング重合は進行せず、ポリマーを得るには至らなかった。



Scheme 1. Heteroatom-fused conjugated polymers

得られたポリマーについて、一重項酸素発生能を評価した。空気で飽和させたメタノール/クロロホルム溶液中で測定を行い、一般的な有機系一重項酸素発生剤として知られるローズベンガル（量子収率80%）を標準物質として相対量子収率を見積もった。その結果、ジチエノゲルモールポリマーにおいて優れた量子収率を達成することができた（量子収率63%）。また、モノマーを変化させることで、量子収率は1.5倍以上に向上することが分かった。ESR測定によって、一重項酸素の発生を確認した。これにより、今回合成したポリマーが光増感剤として作用し、優れた一重項酸素発生能と安定性を兼ね備えていることを明らかにした。

次に、ポリチオフェンの一部を無機元素で架橋したポリマーを金属フリーで合成することを試みた。ヨウ素気相重合向けのモノマーとして、チオフェンを修飾したジチエノアルソール・ジチエノゲルモールを合成した。得られたモノマーに対してヨウ素気相重合を行った結果（Scheme 2）、ジチエノアルソールではヒ素との反応が見られ、ポリマー膜を得ることはできなかった。一方で、ジチエノゲルモールでは分解等は観測されず、ポリマー膜を得ることに成功した。



Scheme 2. Iodine-mediated oxidative polymerization

一連の研究を通して、一重項酸素発生を光触媒能の評価に用いたところ、適切な元素・モノマーの組み合わせを見出すことができた。また、残留金属の影響を排除できるヨウ素気相重合を適用する際の元素の選択に知見を得ることができた。特に本研究は、ゲルマニウムを含むポリマーの一重項酸素発生能を明らかにした最初の例となり、無機元素の新たな有用性を提案することで有機材料の更なる可能性を示すことに成功したと考えている。

3. 将来展望

本研究の成果で、ゲルマニウムをもつ高分子が、優れた耐久性と機能を両立できることが見出された。ヨウ素気相重合が適用可能であることから、共同研究者の岡講師とともにジチエノゲルモールの高分子膜によって光電極触媒能を評価する予定である。また、電解重合によって電極上にジチエノアルソールの重合被膜を作製することができるため、これを用いて光電極触媒能の評価を行う。

また、ヘテロ元素をもつ有機分子については、毒性・生理活性が不明のものが多く、社会実装におけるリスク要因となっている。現在、ヒ素を中心として、ヘテロ元素含有共役系分子の細胞毒性試験を進めており、元素と毒性の関連を明らかにする予定である。

光触媒は、無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを活用することで有用物質を生成する技術であり、高分子系光触媒は無機系を補完するという重要な役割を担う。軽量で成型加工が容易であることや、励起光の調整が可能であることから、我々の身の回りにある使用環境に応じた柔軟な設計が可能となる。ヘテロ元素を組み込むことで炭化水素では不可能なレベルでの効率・耐久性を達成し、太陽光を中心とした光エネルギーの有効利用により、化石燃料に依存している現代社会の抱えた根本的な課題を打破することが期待される。本研究成果が将来のゼロエミッション社会の実現に貢献する技術となると強く望んでいる。

4. 研究発表

発表予定の論文: "Singlet oxygen generation by arsenic- or germanium-containing conjugated polymer photosensitizers", R. Inaba, C. Okouchi, H. Imoto, K. Naka, 投稿準備中