

電子やイオン等の能動的制御と反応
2020年度採択研究者

2021年度 年次報告書

中田 明伸

中央大学 理工学部
助教

光励起キャリアを触媒サイトに誘導する高分子光触媒の創製

§ 1. 研究成果の概要

本研究は、エネルギー変換型光触媒の高効率化に不可欠である、光励起により生成した電荷(キャリア)を多電子酸化還元サイトへと「能動的に制御する機能」を光触媒材料設計に組み込むことで、これまでになく高効率な人工光合成型反応を駆動する光触媒を開発することを目的としている。具体的には、分子性化合物が得意とする分子軌道チューニングの柔軟性と、半導体材料の特徴である一材料内での多数のキャリアの生成による多電子酸化還元の特長を融合するコンセプトの下、精密設計した機能性分子ユニットから分子性触媒骨格を内包した高分子半導体光触媒を構築し、電極化などのアシスト無しに励起キャリアを能動的に触媒サイトに輸送することで効率の良い“水を電子源”とした CO₂ 還元固定化反応の実証を目指している。

本年度は、CO₂ 還元サイトとして働くルテニウム錯体触媒骨格を組み込んだ共役系高分子を種々合成し、共重合する共役系骨格の電子供与性・吸引力が光触媒特性に与える影響を検討した。まず、最適化したクロスカップリング反応と配位反応を組み合わせることで、構造明確な分子性触媒サイトを特定の位置に組み込んだ種々の分子ユニットを含む高分子光触媒の合成に成功した。合成した高分子は、共重合骨格の電子吸引力・供与性により、原料モノマーが示さない可視域に広がった光吸収特性を示すだけでなく、HOMO-LUMO 分布を制御可能であることを見出した。さらに、時間分解マイクロ波分光及び時間分解赤外分光法により、励起電子が触媒サイトにトラップされる様子を実験的に観測することに成功した。触媒サイトに励起電子がより集約される高分子では CO₂ 還元光触媒活性が高くなる相関が見られ、励起電子を触媒サイトに誘導する CO₂ 還元用高分子光触媒の設計指針が明らかとなった。

【代表的な原著論文情報】

1) “Photoexcited charge manipulation in conjugated polymers bearing a Ru(II) complex catalyst for visible-light CO₂ reduction”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2022 (In press).

DOI: 10.1039/D2TA02183H