

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2020年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

中田 明伸

京都大学 大学院工学研究科  
講師

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

## 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、水を電子源とした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長所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 CO<sub>2</sub> 還元固定化反応の実証を目指している。

本年度は、CO<sub>2</sub> 還元サイトとして働くルテニウム錯体触媒を配位結合により組み込んだ共役系高分子において、触媒サイトに励起電子を誘導するための共役系骨格の設計指針を明らかにしたり。さらに、低密度で錯体触媒を導入した場合には錯体触媒部の LUMO が選択的に安定化し、共役系主鎖に生成した励起電子を効果的にトラップすることで CO<sub>2</sub> 還元活性の向上に成功した。一方、上記配位結合とは異なる分子間相互作用を活用することで、水を酸化する錯体触媒の高分子骨格への複合化、および可視光による O<sub>2</sub> 生成反応も実証した。上記 CO<sub>2</sub> 還元触媒と水の酸化触媒はそれぞれ異なる様式で、異なる分子ユニットに修飾されていることが強く示唆され、高分子鎖における励起キャリアの空間分離にマッチした触媒部位の配置の実現が期待される。今後は、高分子鎖の結晶エンジニアリングによる分子鎖間を含めた励起キャリアの効率的・能動的な空間分離と、還元および酸化用の錯体触媒を異なる狙いの位置に共修飾する本手法を組み合わせることにより、水を電子源とした CO<sub>2</sub> 還元挑戦する。

### 【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 CO<sub>2</sub> reduction”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, *10*, 19821–19828.

DOI: 10.1039/D2TA02183H