

研究終了報告書

「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」

研究期間:2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者:中田 明伸

1. 研究のねらい

再生可能エネルギーの筆頭である太陽光をエネルギー源とした“水を電子源”とする CO₂ 還元反応、いわゆる人工光合成は温室効果ガス排出を伴わない炭素・エネルギー資源の獲得を可能とすることから、技術立脚とそのための基礎研究におけるブレークスルーが強く期待されている。人工光合成反応において重要な役割を担う光触媒として、金属錯体を中核とする「分子性光触媒」と、無機固体を中核とする「半導体光触媒」の二種類が主流であった。「分子性光触媒」はその構造明確性を活かし、生成した励起キャリアを触媒サイトへ誘導する精密設計が可能であるのに対し、フロンティア軌道内の限られた励起キャリアしか用いることができない本質的課題を抱えている。一方で「半導体光触媒」はその半導体性を活かし、生成した複数の励起キャリアを利用できるのに対し、その励起キャリアを触媒サイトに能動的に移動するための材料設計が容易ではない課題を有している。このトレードオフのジレンマにより、従来の光触媒の改良や単なる組み合わせだけでは“水を電子源”とした CO₂ 還元は容易ではなく、それぞれの特長を真に融合する画期的な光触媒材料の創製が求められている。

本研究のねらいは、水を電子源とした CO₂ 還元のような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にある。本研究では、太陽電池や有機 EL の分野で活用されている「共役系高分子」に着目した。共役系高分子は半導体性を有するだけでなく、分子ユニットのドナー/アクセプター骨格を変調することでフロンティア軌道の分布を制御することも可能である。一方で、その制御された励起キャリアを触媒サイトに能動的に結びつける“光触媒として”の合理設計は未開拓であった。

上記のねらいを達成するため、共役系高分子の光励起キャリア分布に合わせ構造明確な分子性触媒を配置することで「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」が可能ではないかと考えた。具体的には、ドナーアクセプター型共役系高分子を光吸収部位・励起キャリア伝導部位として利用し、その局在化した HOMO-LUMO 分布に合わせて還元・酸化用の触媒を組み込むアプローチである。この材料設計により、励起電子および正孔をそれぞれ効果的に各触媒に集約し、水の酸化と CO₂ 還元などの多電子の酸化還元反応を結合した人工光合成系の創成を目指した。

2. 研究成果

(1) 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、これまでにない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、ドナーアクセプター型共役系高分子を光吸収部位・励起キャリア伝導部位として利用し、その局在化したHOMO-LUMO分布に合わせて還元・酸化用の触媒を組み込むアプローチである。この材料設計により、励起電子を効果的に各触媒に集約し、水の酸化とCO₂還元などの多電子の酸化還元反応を結合した人工光合成反応創成を目指した。

まず、CO₂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、共役系骨格のドナーアクセプター性、及び錯体触媒密度を制御することで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検討した(研究テーマ1)。電子ドナー性のカルバゾール骨格を高分子に導入することで、錯体触媒の修飾サイトになるビピリジン部位に励起電子が集約されることを理論計算、エネルギー準位測定、および時間分解分光測定からなる多角的な分析により明らかにした。この触媒サイトに励起電子を誘導する高分子設計を施すことで、同程度の可視光吸収特性、励起キャリア移動特性を有する対照の高分子光触媒に対して15倍程度CO₂還元活性の向上に成功した。すなわち、共役系高分子の励起電子分布に合わせて位置選択的に触媒サイトを導入し、触媒サイトに励起電子を誘導する高分子光触媒設計の有用性を明確に実証した(代表論文1)。続いて、水を電子源としたCO₂還元の実現に向けて、CO₂還元触媒の配位結合とは異なる修飾様式による水を酸化する錯体触媒の複合化と、可視光による水の酸化反応に取り組んだ(研究テーマ2)。

(2) 詳細

研究テーマ1: 励起電子を触媒サイトに誘導する π 共役系高分子/CO₂還元触媒錯体複合光触媒の開発

太陽電池や有機ELの分野で活用されている π 共役系高分子は、電極を通じてキャリアを大きく動かすことが第一の設計指針となるのに対し、光触媒として応用する場合には光生成したキャリアを微小な触媒サイトに集約する必要がある。そのため、光励起キャリアを移動させる規則的な共役系骨格中に、キャリアトラップ兼触媒サイトとなるイレギュラーを位置選択的に導入する設計が不可欠である。そこで本研究では、CO₂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、共役系骨格のドナーアクセプター性、及び錯体触媒密度を制御することで触媒サイトに励起電子を誘導するための共役系骨格を設計した。電子ドナー性のカルバゾール骨格を高分子に導入することで、錯体触媒の修飾サイトになるビピリジン部位に励起電子が集約することを理論計算、HOMO-LUMO準位測定、および時間分解分光測定からなる多角的な分析により明らかにした。これら高分子/錯体触媒複合体の励起キャリア挙動に関する分析は、本領域内から中井教授(早稲田大)、領域外から佐伯教授(大阪大)、山方教授(岡山大)との国内共同研究の成果である。この触媒サイトに励起電子を誘導する高分子設計を施すことで、同程度の可視光吸収特性、励起キャリア移動特性を有する対照の高分子光触媒に対して15倍程度CO₂還元活性の向上に成功した(図1; 代表論文1)。

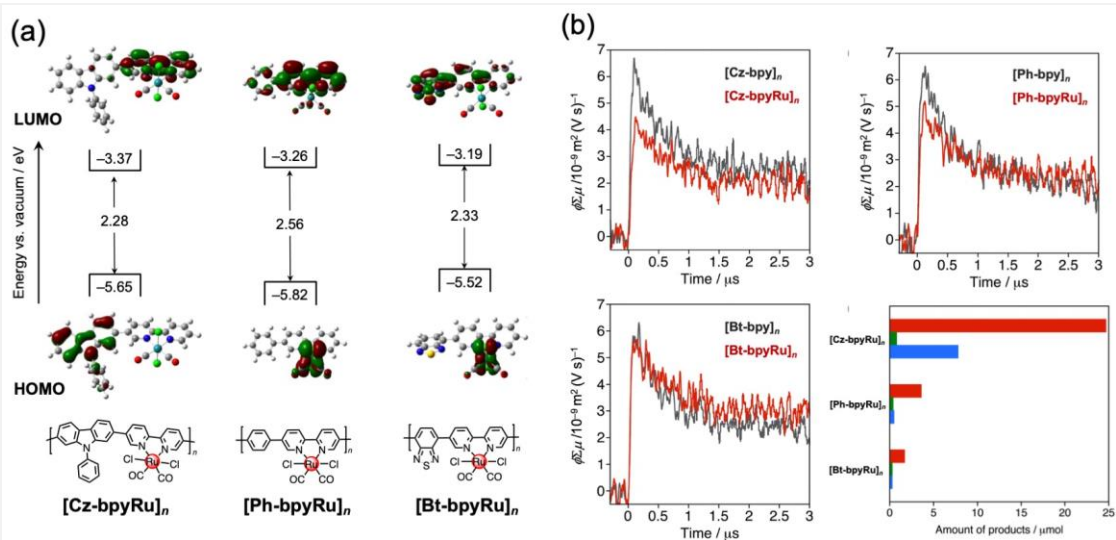


図 1. (a) 高分子骨格変調による HOMO-LUMO 分布制御、および(b) 励起電子トラップ挙動が CO₂ 還元光触媒特性に与える影響

研究テーマ 2: π 共役系高分子への異種錯体触媒の位置/機能選択的導入と水を電子源とした CO₂ 還元への挑戦

水を電子源とした CO₂ 還元の実現に向けて、CO₂ 還元触媒の配位結合とは異なる修飾様式による水を酸化する錯体触媒の複合化と、可視光による水の酸化反応にも取り組んだ(研究テーマ 2)。励起電子が集約されるビピリジン部位とは異なるサイトに水の酸化触媒を複合化するため、本研究ではまず触媒錯体と高分子主鎖の分子間相互作用に着目した。高分子鎖内に π 共役の広がった骨格を導入することで、水を酸化可能な分子性錯体触媒の配位子骨格と分子間相互作用により複合化できることを見出した。研究テーマ 1 で開発したカルバゾール系高分子に共役系拡張部位を一部導入した高分子を新たに開発し、本手法で水の酸化用触媒を導入した複合光触媒により、可視光により駆動する水の酸化反応を実証した(論文投稿予定)。さらに、上記知見を最大限に活用し、CO₂ 還元用錯体触媒と水の酸化用錯体触媒を、それぞれ位置/機能選択的に複合化した高分子光触媒を構築した。

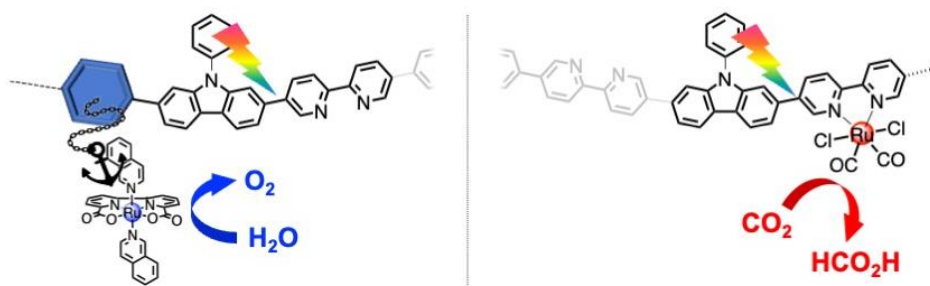


図 3. 異なる機能を有する錯体触媒を位置/機能選択的に導入した高分子光触媒による CO₂ 還元および水の酸化反応

3. 今後の展開

本さがけ研究では、 π 共役系高分子骨格中にキャリアトラップ兼触媒サイトとなる錯体部位を位置選択的に導入した複合光触媒を、分子性原料から組み上げていく戦略により、光励起キャリアの触媒サイトへの誘導という反応制御を試みた。本研究終盤で見出した溶液プロセスに展開可能な可溶性高分子光触媒を活用することで、高分子の設計柔軟性をさらに活かした光触媒材料のトータルエンジニアリングへと展開し、既存の高分子をマイナーチェンジして光触媒系に転用する従来の高分子光触媒研究に対して、大きなアドバンテージの獲得を目指す。本研究で提案した光触媒材料を一から組み上げていくというアプローチの拡張により、水を電子源とした CO_2 還元をはじめとする高難易度光触媒反応を、電極などのアシストなしに効率良く進行できる真に価値ある光触媒を創出すべく研究を推進させていく。

4. 自己評価

本研究では、光励起キャリアを触媒サイトに誘導する高分子光触媒を設計し、電極などのアシストなしに水を電子源とした CO_2 還元を実証することを目標として研究を推進した。その結果、高分子骨格の局所構造制御によって励起キャリアを触媒サイトへ誘導可能であることを見出し、光触媒活性に大きな効果をもたらすことを、複数の国内共同研究を通じて明らかにした。さらに、励起キャリア分布に合わせて適切な部位に分子性の水の酸化触媒を導入することにより、可視光により駆動する水の酸化触媒反応も実証した。当初掲げた最大目標である、水の酸化と CO_2 還元の結合には至らなかったが、この超高難易度反応を実証に向けた土台の構築には成功したと考えている。

本研究は、研究期間中に累計 5 名の大学院生や学部生の協力により遂行することができた。主な成果には示していないが、さがけ研究に携わった学生が期間中に学会発表等で 8 件の受賞を受けており、本研究の波及効果を示しているとともに学生の育成という観点からも大きな収穫があったと評価している。また、さがけ研究を含めてこれまでの研究者の活動が評価され、研究期間中 2022 年 4 月に中央大学助教から京都大学講師へと昇任異動した。異動に際しては機器搬出等で支出が必要となったが、本領域のスタートアップ支援を受け円滑に研究を継続することができた。

本研究成果の一部は、英国王立化学会の材料系ハイインパクトファクタージャーナルである *J. Mater. Chem. A* 誌に掲載され、さらに研究者が *J. Mater. Chem. A Emerging Investigators 2022* に選出されたことから国際的にも波及効果があったと考えている。また、2022 年に研究者は日米独先端科学 (Frontier of Science: FoS) シンポジウムにスピーカーとして招聘され、日本の若手化学者を代表して本研究を含めた光触媒研究について講演し、多様な科学分野の研究者と意見交換する機会を得た。さらに、本領域の研究者交流を足がかりに、本領域研究者の山崎先生、岩佐先生をはじめとする研究者と共同で、研究者自身を領域代表とする科研費学術変革領域 B「光触媒協奏学」の発足に至り、関連研究の更なる協奏的な発展を強力に推進している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文) 発表

研究期間累積件数: 1件

1. **Akinobu Nakada**, Ryuichi Miyakawa, Ren Itagaki, Kosaku Kato, Chinami Takashima, Akinori Saeki, Akira Yamakata, Ryu Abe, Hiromi Nakai, Ho-Chol Chang, "Photoexcited charge manipulation in conjugated polymers bearing a Ru(II) complex catalyst for visible-light CO₂ reduction." *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 19821-19828. (*J. Mater. Chem. A Emerging Investigators 2022* に選出)

Ru(II)錯体触媒を内包した共役系高分子複合体を開発し、高分子内のドナーアクセプター骨格の種類に依存する励起キャリア挙動を理論計算と時間分解分光法により明らかにした。分子設計により制御された触媒サイトへの励起キャリア移動特性が光触媒活性に直結することを見出し、本研究が掲げる「励起キャリアを触媒サイトへ誘導する光触媒設計」の重要性を示した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[1] 2022 年: *Journal of Materials Chemistry A* (英国王立化学会)の *Emerging Investigators* に選出

[2] 2022 年 9 月: 第 3 回日米独先端科学シンポジウム (JAGFoS; JSPS, NAS, AvH 共催)に化学分野のスピーカーとして参加

Akinobu Nakada, "Design of photocatalyst materials for solar hydrogen production and carbon dioxide conversion", *The 3rd Japanese-American-German Frontier of Science Symposium* (Irvine, USA).

*2023 年 10 月: 第 4 回 JAGFoS も化学分野の *Planning Group Member* として参加

**2024 年 10 月: 第 5 回 JAGFoS も化学分野の *Planning Group Member* として参加内定
(化学分野のセッショントピックとして、研究者が提案した *Artificial Photosynthesis* が採択)

[3] 2023 年 4 月: 科研費 学術変革領域 B 「光触媒協奏学」に採択 (領域代表)

***本さがけ領域 3 期生の岩佐先生、山崎先生との共同申請

[4] 2023 年 12 月: 2023 *MRS Fall Meeting in Boston* にて招待講演

Akinobu Nakada, "Metal Complex/Semiconductor Hybrid Photoelectrocatalysts and Photocatalysts for CO₂ Reduction", *2023 MRS Fall Meeting* (Boston, USA).