

# エネルギー構造を制御した有機高分子光触媒による高効率 CO<sub>2</sub> 変換の実証

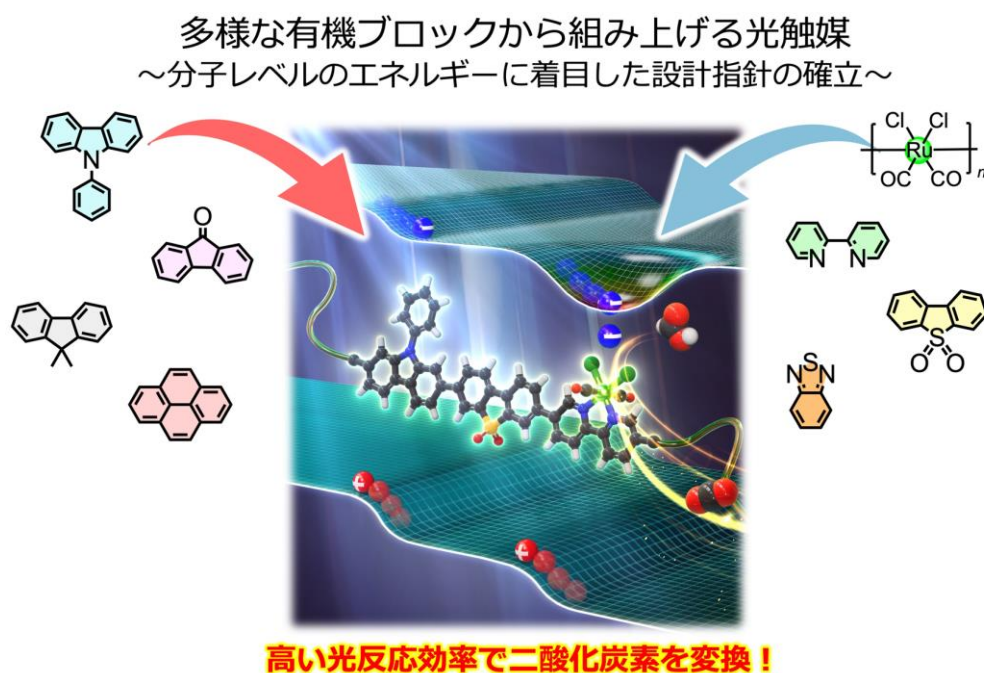
— 貴金属に頼らない人工光合成系の実現に向けて —

## 概要

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻の中田 明伸 講師、石原 弘太郎 修士課程学生（研究当時）、阿部 竜 教授らのグループは、大阪大学 佐伯 昭紀 教授、岡山大学 山方 啓 教授と共同で「高効率二酸化炭素変換を進行する錯体触媒内蔵型の有機高分子光触媒」を開発しました。

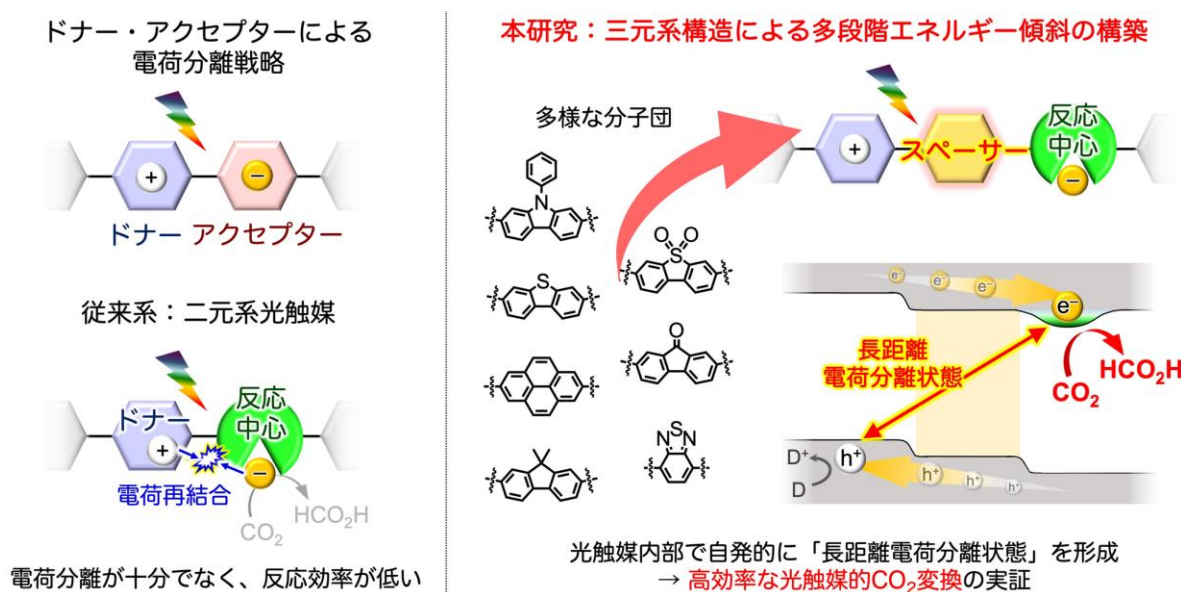
緑色植物の光合成反応を模倣し、光エネルギーにより二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を変換する優れた光触媒の開発が期待されています。光反応の効率を示す指標の一つである反応量子収率<sup>注1</sup>が 30%を超える値が報告されている、比較的高効率な CO<sub>2</sub> 変換用光触媒には、ルテニウムやレニウムなどの希少金属が光吸収部位として用いられてきました。本研究では、炭素・窒素・水素・酸素・硫黄からなる有機高分子を光吸収部位とした光触媒により、30%を超える量子収率で CO<sub>2</sub> のギ酸への変換を実証しました。多様な共役系有機分子団を原料とし、そのエネルギー準位に着目して適切に連結させ、多段階のエネルギー傾斜を光触媒内に導入することで、貴金属に頼ることなく光触媒の高効率化に不可欠な電荷分離を実現しました。光触媒構造を最適化することで、可視光の照射による CO<sub>2</sub> 変換の量子収率は最大 32.2%に達し、0.48 モル毎リットルの高濃度なギ酸を生成することに成功しました。

本研究成果は、2025 年 6 月 9 日（アメリカ時間）に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



## 1. 背景

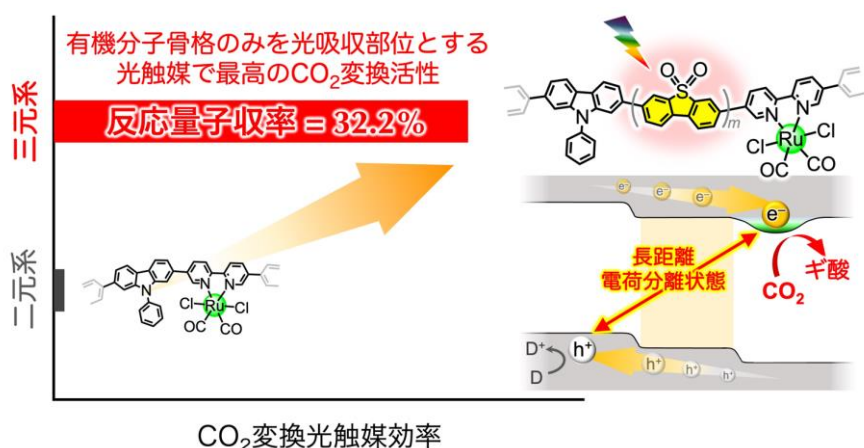
緑色植物の光合成反応を模倣し、光エネルギーにより二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を変換する優れた光触媒の開発が期待されています。光反応の効率を示す指標の一つである反応量子収率<sup>注1</sup>が30%を超える値が報告されている、比較的高効率な $\text{CO}_2$ 変換用光触媒には、ルテニウムやレニウムなどの希少金属が光吸収部位として用いられてきました。これら希少金属を用いることで、光吸収によって生じる励起状態<sup>注2</sup>あるいは電荷分離状態<sup>注3</sup>が長寿命化し、反応効率が高くなると報告されています。一方で、これら希少金属からの脱却を目指し、有機材料を光吸収部位として活用する光触媒系の開発が近年盛んに行われています。特に、2種類の異なる有機ユニットを連結した高分子材料において、両ユニット間で電荷分離状態を形成させる戦略が注目されてきましたが、このような有機高分子を光吸収部位として用いた $\text{CO}_2$ 変換では、比較的優れたものでも量子収率が数%程度にとどまっていた。このような背景から、希少金属に頼らない光吸収部位を有する光触媒の開発、およびその設計指針の確立が望まれています。



**本研究の光触媒設計指針：**多様な有機分子団のエネルギーに着目し、3種類の分子団を適切な順序で配列させることで階段状のエネルギー傾斜を導入。長距離の電荷分離状態により高効率な光触媒として働くことを実証。

## 2. 研究手法・成果

本研究では、多様な共役系有機分子骨格から「ドナー<sup>注4</sup>」「 $\pi$ スペーサー<sup>注5</sup>」「アクセプター<sup>注6</sup>」として適した3種類の組み合わせを選択し適切な配列で繋ぎ合わせ、アクセプター部位に金属錯体<sup>注7</sup>からなる反応中心<sup>注8</sup>を導入することで、従来系をはるかに凌駕する高効率な光触媒を開発しました。連結した各有機ユニット間のエネルギー準位差を制御することで、天然光合成も採用している「多段階のエネルギー傾斜」を形成し、電極や導線に頼ることなく光触媒材料内部で「自発的に電荷分離状態を形成可能」な設計指針を確立しました。実際に光吸収によって生成した励起電子が速やかに反応中心へと移動し、優れた電荷分離状態を形成できることを超高速分光測定<sup>注9</sup>と理論計算<sup>注10</sup>により明らかにしました。光触媒構造を最適化することで、炭素・窒素・水素・酸素・硫黄からなる有機高分子を光吸収部位とした光触媒により、可視光の照射による $\text{CO}_2$ 変換の量子収率は最大32.2%に達し、0.48 mol/Lの高濃度のギ酸を生成することに成功しました。反応量子収率は、上述した2種類のユニットを連結した従来系の18倍と飛躍的に向上し、これまで報告されている有機分子骨格のみの光吸収で進行する $\text{CO}_2$ 還元光触媒反応で最も高い値を記録しました。



従来の二元系と本研究で開発した三元系光触媒の比較：CO<sub>2</sub>変換の反応量子収率 32.2%を達成

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究では、光吸収特性を希少金属に頼らずとも優れた電荷分離状態を形成し、高効率な光触媒的 CO<sub>2</sub> 変換反応を進行可能であることを実証できました。一方で今回、反応中心としては希少金属のルテニウムを使用しているため、今後は反応中心を置き換えることで完全に地球上豊富な元素のみから構成される高効率光触媒の開発を目指します。また、この光触媒設計は、原理的には CO<sub>2</sub> 変換に限らずさまざまな分子変換反応に適用可能であるため、水からの水素製造や、創薬や材料開発などに欠かせない様々な有機合成反応の反応量子収率を飛躍的に向上できる可能性を秘めています。今後は本光触媒設計を様々な分子変換反応へと適用するとともに、天然光合成と同様に豊富でクリーンな水を反応剤とした分子変換反応、すなわち真の人工光合成反応の実現を目指します。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「電子やイオン等の能動的制御と反応」(JPMJPR20T5)
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(B)「光触媒協奏学」
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「動的エキシトン」
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 (23H03830, 23H03832, 20H05836, 24H00484)
- ・ 日本学術振興会 科学研究費基金 (24K01603)

### <用語解説>

〔注1〕 反応量子収率：光反応の効率を示す指標の一つ。光触媒に入射された（あるいは吸収された）光子の数に対して、何分子の生成物が得られたかを示す。

〔注2〕 励起状態：分子や材料が光エネルギーを吸収することで形成される高エネルギー状態のことを指す。光反応では、この励起状態のエネルギーを利用し、光吸収前には進行できない反応を進行する。

〔注3〕 電荷分離状態：電子（マイナス電荷）と正孔（プラス電荷）が空間的に分離した状態。これらの電荷を用いて化学反応を進行する。例えば今回の CO<sub>2</sub> 変換の場合、反応中心に移動した電子を CO<sub>2</sub> に与え、結合組替によりギ酸を生成する。

〔注4〕ドナー：アクセプターに対して電子豊富で、電子供与しやすい分子ユニット。アクセプターと対を成して使用される。

〔注5〕 $\pi$ スペーサー：ドナーとアクセプター間に挿入される、 $\pi$ 共役系骨格を有する分子ユニット。今回は、ドナーとアクセプターの間となる性質を持つ $\pi$ スペーサーを導入することで、電荷分離に適した階段状のエネルギー傾斜を構築することが可能となった。

〔注6〕アクセプター：ドナーに対して電子不足で、電子受容しやすい分子ユニット。ドナーと対を成して使用される。

〔注7〕金属錯体：金属（イオン）に、無機イオンや有機分子が配位結合により修飾された分子。今回は高分子光触媒中のアクセプターユニットが配位子として機能し、反応中心を金属錯体として結合している。

〔注8〕反応中心：任意の化学反応を進行・促進する部位。一つの反応中心で複数回目的の化学反応を進行できるものを触媒という。今回は、高分子光触媒に生成した励起電子（マイナス電荷）を反応中心が捕集し、 $\text{CO}_2$ に供与することでギ酸への変換を進行した。

〔注9〕超高速分光：レーザーパルスを用い、励起状態の分子の短い時間スケールでの挙動を探る測定手法。今回の研究では、1,000,000,000,000 分の 1 秒 ~ 1,000,000 分の 1 秒の時間スケールの挙動を観測した。

〔注10〕理論計算：計算機を用いて、分子の構造やエネルギーなどを理論的に計算する手法。今回は、光触媒ユニットの分子軌道エネルギーと分布を求めることで、電荷分離状態を可視化した。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Molecular-Level Tailoring of Energy Structure in Ternary Conjugated Polymers with a Built-in Ru-Complex Catalyst for Efficient  $\text{CO}_2$  Reduction Photocatalysis

(3 元系共役高分子の分子レベルでのエネルギー構造制御による高効率な光触媒的  $\text{CO}_2$  還元)

著 者：Kotaro Ishihara, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Akira Yamakata, Osamu Tomita, Akinori Saeki, Ryu Abe

掲 載 誌：Journal of the American Chemical Society DOI：10.1021/jacs.5c04222