

共役ポリマー半導体と Ru(II)二核超分子光触媒からなる Z スキーム型ハイブリッド光触媒を用いた可視光駆動 CO₂ 還元

(東工大理¹・Univ. of Strathclyde²・広島大理³) ○榊原 教貴¹・Ewan McQueen²・玉置悠祐¹・Sebastian Sprick²・石谷 治^{1,3}

Z-scheme hybrid photocatalysts consisting of conjugated polymer semiconductors and Ru(II) binuclear supramolecular photocatalyst for visible-light driven CO₂ reduction (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, ²*Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde*, ³*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Noritaka Sakakibara,¹ Ewan McQueen,² Yusuke Tamaki,¹ Sebastian Sprick,² Osamu Ishitani^{1,3}

Hybrid photocatalysts consisting of a semiconductor and a supramolecular photocatalyst are promising for visible-driven CO₂ conversion to useful fuels.¹⁾ In this study, we have developed new Z-scheme hybrid photocatalysts consisting of various linear conjugated polymer semiconductors²⁾ and a Ru(II) binuclear supramolecular photocatalyst (**RuRu'**). Especially, the hybrid photocatalyst with poly(dibenzo[*b,d*]thiophene sulfone) (P10) on which Ag was loaded as an electron sink,¹⁾ i.e., **RuRu'/Ag/P10**, worked as a highly efficient photocatalyst for CO₂ reduction to formic acid with 96% selectivity under visible light ($\lambda = 460$ nm) irradiation: its apparent quantum yield was $9.2 \pm 0.68\%$ at 460-nm light irradiation and turnover number of formic acid production was over 320000 after 95 h light irradiation.

Keywords : Polymer semiconductor; Supramolecular photocatalyst; CO₂ reduction; Z-scheme

半導体と超分子光触媒からなるハイブリッド光触媒は、可視光を有効利用し CO₂ を有用資源へと変換する高性能なシステムの構築に向けて大変有望である¹⁾。本研究では半導体として、モノマーの選択により多様な構造を設計でき、光物理的、電子的性質を制御可能な共役ポリマー²⁾を活用した。この共役ポリマー上に **Ru(II)**二核超分子光触媒 (**RuRu'**) を固定化し、Z スキーム型新規ハイブリッド光触媒を開発した。

共役ポリマーとしてポリジベンゾ[*b,d*]チオフェンスルホン (P10) を使い、電荷分離促進のために Ag を共担持¹⁾したハイブリッド光触媒 (**RuRu'/Ag/P10**) を、*N,N'*-ジメチルアセトアミド/トリエタノールアミン (TEOA) 中に懸濁させ可視光 ($\lambda = 460$ nm) を照射したところ、CO₂ を 96% の選択率でギ酸へと還元した。本ハイブリッド光触媒は、460 nm におけるギ酸生成の見かけの量子収率が $9.2 \pm 0.68\%$ 、光照射 95 時間後のギ酸生成の触媒回転数が 32 万回という、非常に高い光触媒特性を示した。

1) A. Nakada, H. Kumagai, M. Robert, O. Ishitani, K. Maeda, *Acc. Mater. Res.* **2021**, 2, 458.

2) C. M. Aitchison, R. S. Sprick, *Nanoscale* **2021**, 13, 634-646.

