

2025M-412  
令和8年5月26日

2025年度

2025年度 太陽光水素製造の実現に向けた有機  
ナノ粒子光触媒の開発補助事業に関する研究報  
告書

広島大学大学院先進理工系科学研究科  
応用化学プログラム

三木江 翼



この報告書は、競輪の補助により作製しました。  
<https://jka-cycle.jp/>

## 目次

1. 研究の概要	P3
2. 研究の目的と背景	P4
3. 研究内容および成果	P5
3-1. ポリマーの結晶性向上による光触媒の量子効率向上に関する研究	P5
3-2. 近赤外光応答性光触媒の開発に関する研究	P10
4. まとめと今後予想される効果	P14

## 1 研究の概要

研究代表者はこれまでに、高効率有機薄膜太陽電池(OPV)材料を基盤とした有機 p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒による水素生成系を開拓し、結晶性ポリマー PTNT2T を用いることで高効率な水素生成反応を実現している。本研究では、さらなる光触媒性能の向上を目的として、PTNT2T を基盤に、①非共有結合性相互作用の導入によって高結晶性化を図ったポリマー PTNTa2T、ならびに②近赤外領域まで吸収帯を拡張したポリマー PTNS2T を設計・開発した。さらに、フラーレン誘導体を n 型材料として用いた有機 p/n ヘテロ接合ナノ粒子を作製し、光触媒活性を評価した。その結果、800 nm および 900 nm の単色光照射下においても水素生成反応が進行することを確認した。これらの成果は、可視～近赤外光を利用した有機光触媒型水素製造技術の実現に向けた分子設計指針を示すものである。

## 2 研究の目的と背景

水素社会の実現に向けては、二酸化炭素を排出しないグリーン水素を低コストかつ大規模に製造する技術の確立が重要課題となっている。その有力候補として、半導体光触媒を用いた水分解による水素製造が注目されている。光触媒水分解では、光励起によって生成した電子および正孔を利用して、水の還元反応および酸化反応が進行し、それぞれ水素および酸素が生成する。光触媒活性の向上には、広い光吸収帯域と高い量子効率の両立が不可欠であり、太陽光スペクトルの大部分を占める可視～近赤外光の利用が重要である。

代表的な光触媒である酸化チタンなどの酸化物半導体は高い量子効率を示す一方、バンドギャップが大きいことにより紫外光しか利用できない。また、酸窒化物半導体など可視光応答型材料の開発も進められているが、光吸収領域は600 nm程度までに限られており、水素変換効率のさらなる向上が求められている。

近年、OPVの光活性層に用いられる p 型および n 型有機半導体から構成される p/n ヘテロ接合ナノ粒子が、高効率光触媒として機能することが報告されている (図1a)。これらの系では、p/n 材料間のエネルギー準位差に基づく電荷移動によって励起子が効率的に電荷分離し、単独の有機半導体と比較して高い量子効率を示す。さらに、可視光領域全域にわたる強い吸収特性を有することから、高い水素生成活性を実現しており、無機半導体光触媒を凌駕する性能も報告されている。したがって、OPV において高性能を示す有機半導体材料は、可視光応答型光触媒としても有望である。

研究代表者はこれまで、OPV をはじめとする有機デバイス向けに各種半導体ポリマーを開発してきた。その中でも、強い分子間相互作用に由来する高い結晶性を有する p 型半導体ポリマーPTNT2Tが、フラーレン系 n 型半導体を用いた OPV において世界最高水準の変換効率を示すことを見出している (図1b)。さらに予備検討として、研究代表者が開発した結晶性ポリマーを用いて p/n ヘテロ接合ナノ粒子を作製し、光触媒活性を評価した結果、同等の吸収領域を有する市販非晶性ポリマーと比較して、一桁以上高い水素生成活性を示すことを確認した。これらの結果は、高結晶性ポリマーが有機ナノ粒子光触媒の高性能化に有効であることを示唆している。

以上を踏まえ、本事業では、研究代表者が独自に開発した高結晶性 p 型半導体ポリマーを基盤として、可視～近赤外光を利用した有機光触媒型水素製造技術の確立を目指した。

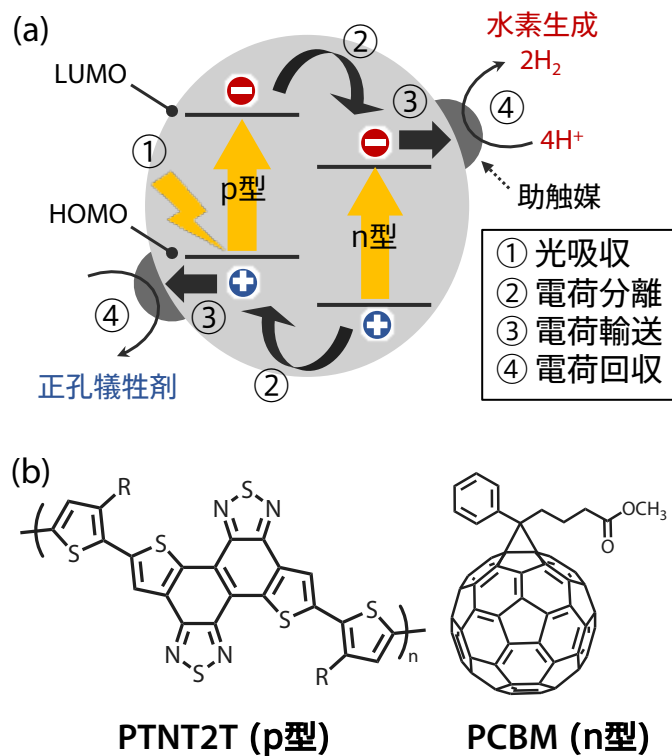


図 1. (a) p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒の犠牲剤存在下での水分解機構、(b) 独自開発の p 型ポリマー PTNT2T および n 型フルーレン誘導体 PCBM の化学構造

### 3 実施内容及び成果

#### 3-1. ポリマーの結晶性向上による光触媒の量子効率向上に関する研究

これまでに、強い分子間相互作用を示す(高い結晶性を持つ)p型半導体ポリマーPTNT2Tがn型半導体としてフラーレンを用いたp/nヘテロ接合ナノ粒子光触媒において、高い水素生成量を示すことが明らかとなっている。すなわち、結晶性ポリマーはナノ粒子光触媒の材料として高いポテンシャルを持つことは間違いない。一方、量子計算によると、PTNT2TにおけるTNTとチオフェン環の2面角は20°程度捻れており、共平面性ひいては結晶性に改善の余地がある。そこで、アルコキシ基を導入し、非共有結合性相互作用(S-O相互作用)を利用して主鎖の共平面性を高めた新しいポリマーPTNTa2Tを設計・開発した。

##### 3-1-1. PTNTa2Tの合成

3-メトキシチオフェン(1)を出発原料とし、酸触媒下でのエーテル交換(2)、求電子置換反応による2位選択的臭素化(3)、およびトリメチルシリル(TMS)アセチレンとの菌頭カップリング(4)を行った(図2)。続いて、リチオ化を経由した5位のtert-ブチルジメチルシリル(TBS)保護と、その後の炭酸カリウム処理による選択的TMS脱離により、化合物5を高収率で得た。さらに、ジブromonafトビスチアジアゾール(NTz)(6)と化合物5との菌頭カップリングによりNTz誘導体(7)を合成した。得られた7に対し、硫黄を用いたC-H機能化型チオフェン縮環反応およびトリフルオロ酢酸によるTBS脱離を行い、低収率ながらアルコキシチオフェンを有するジチエノナフトビスチアジアゾール(TNT)誘導体(8)を得た。最後に、臭素化によりモノマー(9)を調製した後、ヘキサメチルジチンとのStilleクロスカップリング重縮合を行い、新規ポリマーPTNTa2Tの合成に成功した。高温GPC測定により、PTNTa2Tの数平均分子量および分散度は19,000および1.9であった。

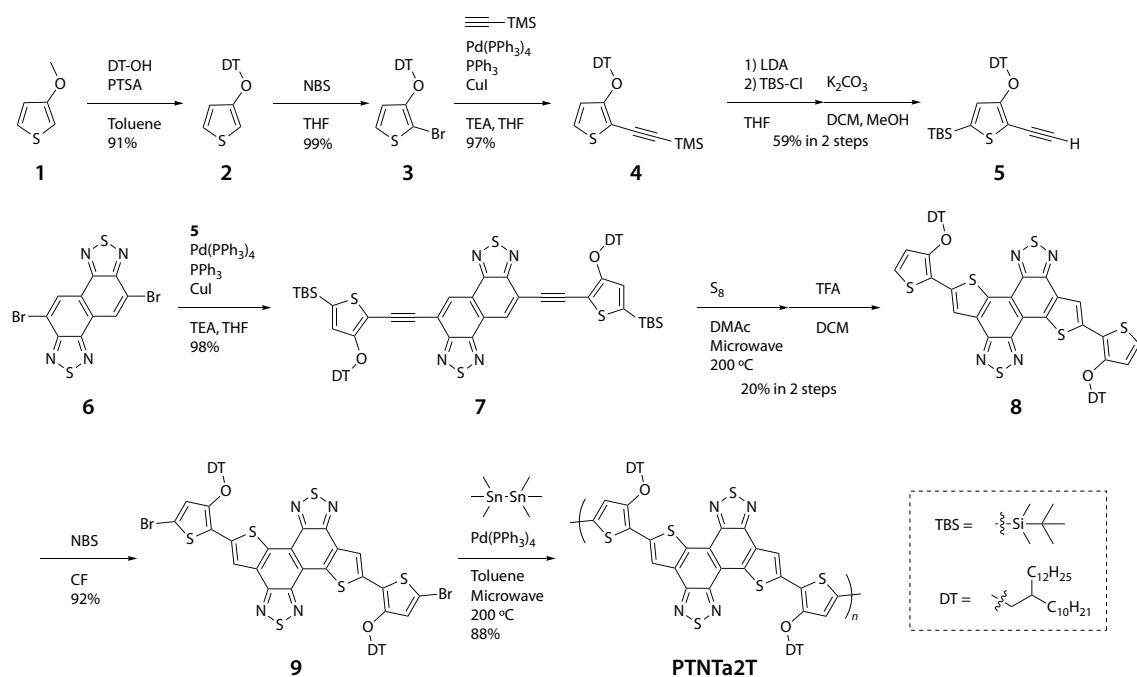


図2. PTNTa2Tの合成ルート

### 3-1-2. PTNTa2Tの物性と薄膜構造

PTNTa2Tのエネルギー準位を評価するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。その結果、電子供与性の高いアルコキシ基の導入により、PTNTa2TのHOMO/LUMO準位はそれぞれ  $-5.02 \text{ eV}/-3.09 \text{ eV}$  となり、PTNT2T ( $-5.32 \text{ eV}/-3.17 \text{ eV}$ ) と比較して全体的に高エネルギー側へシフトしていることが明らかとなった (図3a, c)。特にHOMO準位の上昇は顕著であり、この傾向は光電子分光 (PYS) 測定によっても確認された (図3b)。これらの実験結果はDFT計算とも良好に一致している (図3d)。このHOMO準位の上昇は、HOMO軌道がアルコキシ基の酸素原子上に分布していることに起因すると考えられる (図3e)。

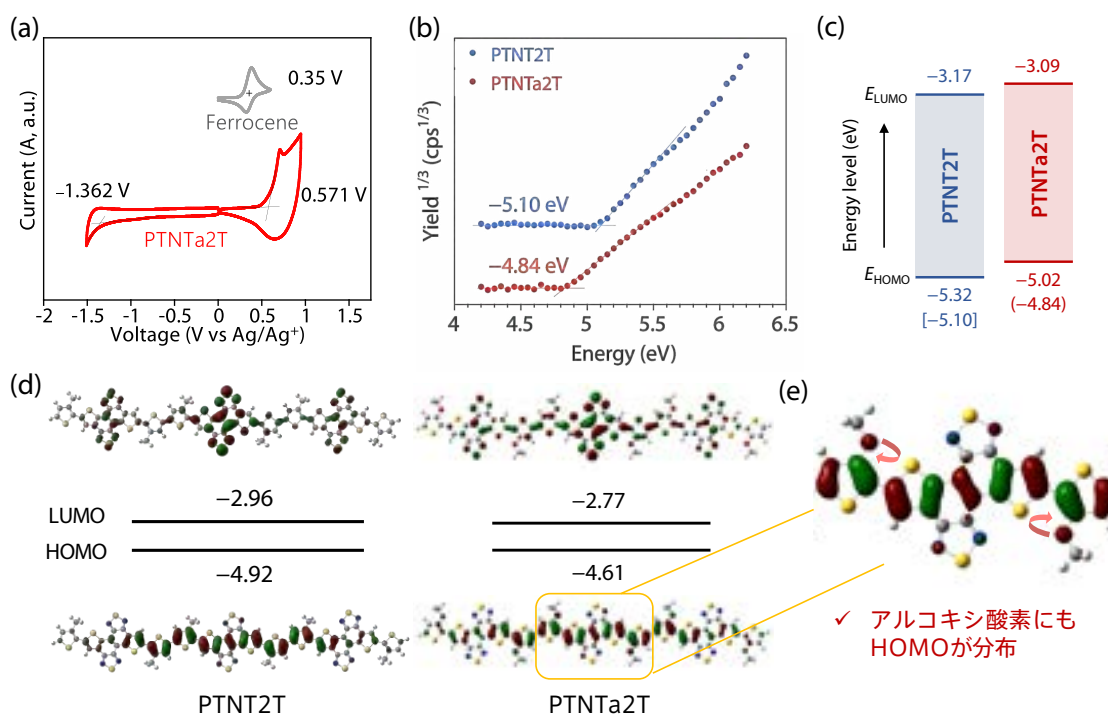


図3. PTNTa2Tの(a) CV測定、(b) PYS測定、(c) エネルギーダイアグラム、(d) 量子計算、(e) HOMOの拡大図

続いて、光学特性を評価するため吸収スペクトル測定を行った (図4a)。PTNTa2TはPTNT2Tと比較して約50 nmの長波長シフトを示した。この結果は、アルコキシ基の導入によって主鎖の電子供与性が向上し、ドナー-アクセプター相互作用が強化されたことに起因すると考えられる。また、PTNTa2Tの吸収スペクトルはよりシャープな形状を示しており、ポリマー主鎖の共平面性が向上していることを示唆している。さらに、温度可変吸収スペクトルにおいても、PTNTa2Tは温度上昇に伴うスペクトル変化が小さいことから、主鎖の剛直性および分子間相互作用の強さが向上していることが示唆された (図4b, c)。

次に、SPring-8における二次元X線回折測定により薄膜構造を評価した。その結果、PTNTa2Tは $\pi$ スタック距離 ( $d_\pi$ ) が3.55 Å、結晶子サイズ ( $L_c$ ) が48 Åであり、PTNT2T ( $d_\pi = 3.68$  Å,  $L_c = 15$  Å) と比較して、より短い $d_\pi$ と大きな $L_c$ を示した (図5a-c)。これはPTNTa2Tがより高い結晶性を有することを示している。この結果は、吸収スペクトル形状のシャープ化および温度依存性の低下とも一致する。この結晶性の向上は、アルコキシ基中の酸素原子とTNT骨格のチオフェン硫黄原子との非共有結合性相互作用 (S-O相互作用) により、ポリマー主鎖の共平面性および剛直性が向上した結果、分子間相互作用が強化されたことに起因すると考えられる。以上より、主鎖の電子構造制御と分子間相互作用制御が同時に達成されていることが示唆される。

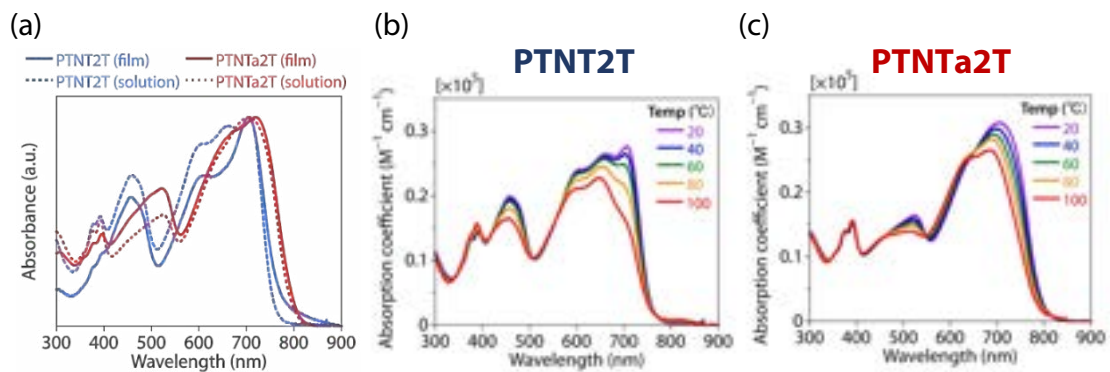


図4. PTNTa2Tの(a)クロロベンゼン溶液および薄膜の吸収スペクトル、(b) PTNT2Tおよび(c) PTNTa2Tの温度可変吸収スペクトル。

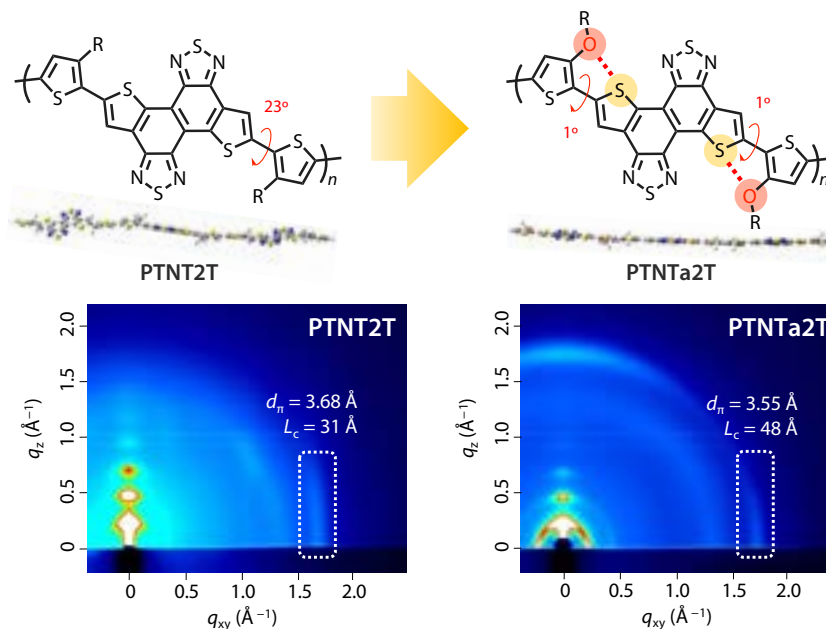


図5. PTNT2TおよびPTNTa2Tの二次元薄膜X線回折像

### 3-1-3. PTNTa2Tの光触媒活性評価

P型半導体としてPTNTa2T、n型半導体としてフラーレン誘導体であるPCBMを用いた有機p/nヘテロ接合ナノ粒子を作製した。さらに、ホール犠牲剤としてアスコルビン酸を添加し、水還元助触媒として白金を光析出法により担持した後、光触媒活性を評価した。その結果、PTNTa2T:PCBMはPTNT2T:PCBMと比較して、水素発生量が約5分の1に低下することが明らかとなった(図6a)。この要因を検討するため、ナノ粒子と薄膜の吸収スペクトルを比較した。その結果、PTNTa2Tナノ粒子は薄膜と比較して最大吸収波長が約30 nm短波長側にシフトし、

吸収スペクトル形状はブロードになった（図6b）。これらの結果は、ナノ粒子中においてポリマーの結晶性が低下していることを示唆している。

以上より、PTNTa2Tは薄膜中では高い結晶性を有する一方、ナノ粒子中では分子配列が乱れ、電荷輸送性が低下していると考えられる。その結果、電荷分離後の二分子再結合が促進され、水素発生量の低下につながったと考えられる。

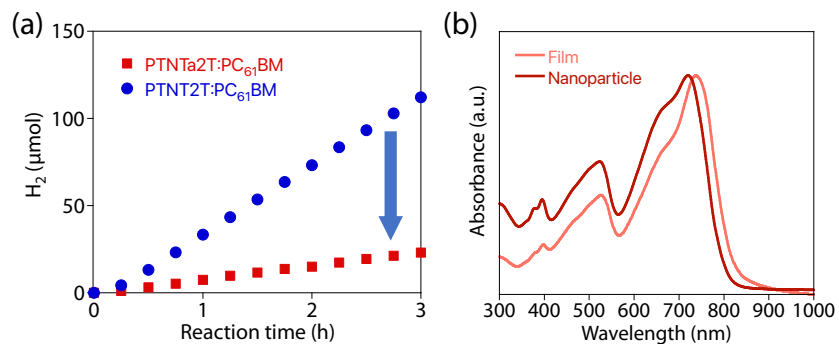


図6. (a) PTNT2TおよびPTNTa2Tを用いたナノ粒子光触媒の水素発生量、(b) PTNTa2Tの薄膜およびナノ粒子における吸収スペクトル。

### 3-2. 近赤外光応答性光触媒の開発に関する研究

DFT計算に基づき、PTNT2TのHOMO準位を上昇させ、LUMO準位を低下させることで吸収の長波長化が期待できるポリマーPTNS2Tを設計した(図7)。量子計算の結果、PTNS2Tのチアジアゾールの硫黄をセレンに変更したPTNS2Tは、PTNT2Tと比較して、HOMOが上昇してLUMOが低下することにより、バンドギャップが狭小化し、その結果吸収が長波長化することが予想された。

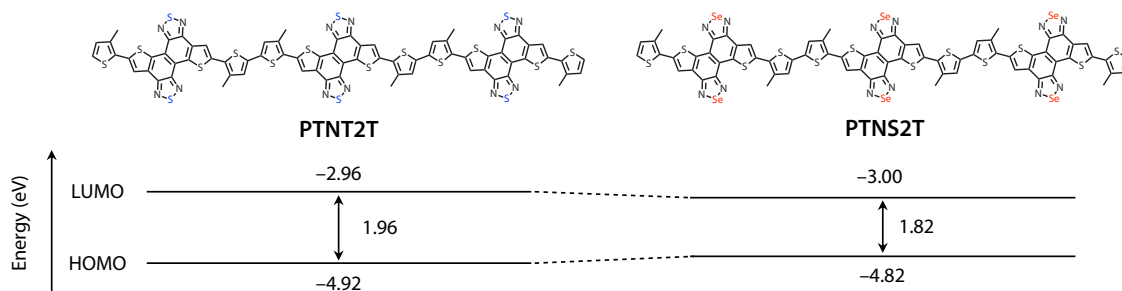


図7. 量子計算により予測されるPTNS2Tのエネルギー準位

#### 3-2-1. PTNS2Tの合成

3-アルキルチオフェン(10)を出発原料とし、求電子置換反応による2位選択的臭素化(11)、リチオ化を経由した5位のtert-ブチルジメチルシリル(TBS)保護(12)、トリメチルシリル(TMS)アセチレンとの菌頭カップリング(13)、その後の炭酸カリウム処理による選択的TMS脱離により、化合物14を得た。さらに、ジブロモナフトビスチアジアゾール(NTz)(6)と化合物14との菌頭カップリングによりNTz誘導体(15)を合成した(図8)。得られた15に対し、硫黄を用いたC-H機能化型チオフェン縮環反応およびトリフルオロ酢酸によるTBS脱離を行い、低収率ながらアルキルチオフェンを有するTNT誘導体(16)を得た。次に、亜鉛を用いたチアジアゾール部位の還元的開環およびそれに続く塩化セレンニルを用いた閉環反応により、ジチエノナフトビスセレナジアゾール(TNS)誘導体(17)を高収率で得た。最後に、臭素化によりモノマー(18)を調製した後、ヘキサメチルジチンとのStilleクロスカップリング重縮合を行い、新規ポリマーPTNS2Tの合成に成功した。高温GPC測定により、PTNS2Tの数平均分子量および分散度は25,000および2.1であった。

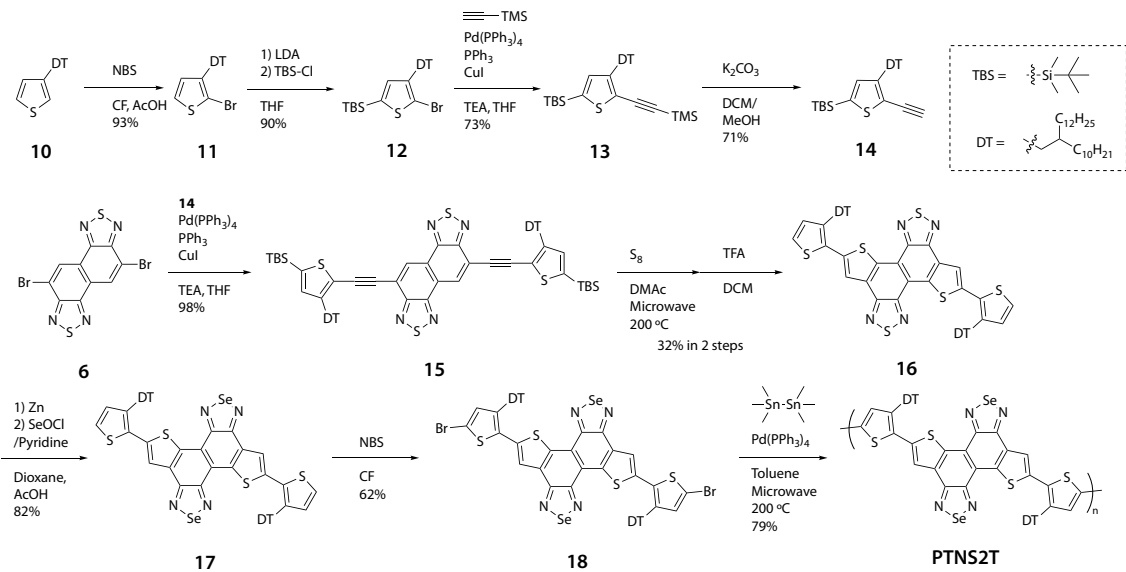


図8. PTNS2Tの合成ルート

### 3-2-2. PTNS2Tの物性と薄膜構造

CV測定によりPTNS2Tのエネルギー準位を評価したところ、量子計算で予測された通りPTNT2Tに比べてHOMO準位は上昇し、LUMO準位は低下した（図9a）。その結果、バンドギャップは狭小化し、ポリマーの吸収領域は900 nmまで拡大した（図9b）。次に、SPring-8における二次元X線回折測定により薄膜構造を評価した。その結果、PTNS2TはPTNT2Tと比較して、短い $d_{\pi}$ を示したが、小さい $L_c$ は示したため、薄膜中の結晶性は同程度かわずかに低下したと考えられる（図10）。

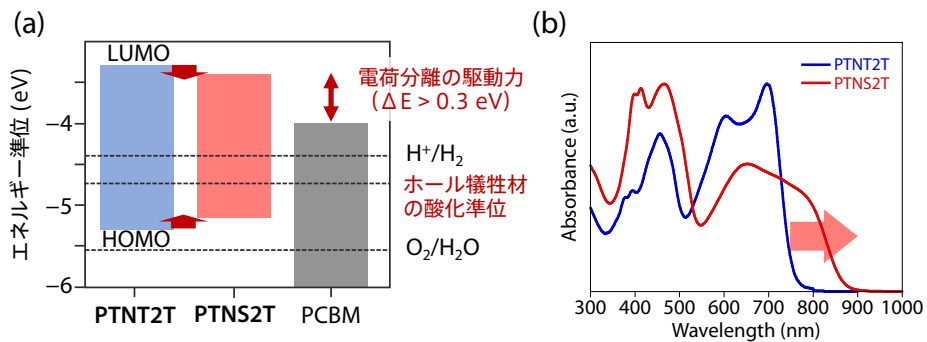


図9. CVにより評価したPTNS2T、PTNT2T、およびPCBMのエネルギー準位、(b) PTNS2T薄膜の吸収スペクトル。

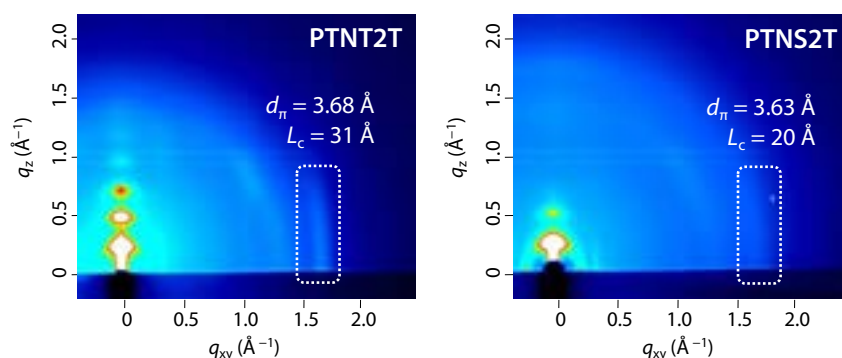


図10. PTNT2TおよびPTNS2Tの二次元薄膜X線回折像。

### 3-2-3. PTNTa2Tの光触媒活性評価

P型半導体としてPTNS2T、n型半導体としてフラーレン誘導体であるPCBMを用いた有機p/nヘテロ接合ナノ粒子を作製した。さらに、ホール犠牲剤としてアスコルビン酸を添加し、水還元助触媒として白金を光析出法により担持した後、光触媒活性を評価した。その結果、PTNS2T:PCBMはPTNT2T:PCBMと比較して、水素発生量が約10分の1に低下することが明らかとなった（図11a）。一方で、外部量子効率（EQE）を評価したところ、900 nmの単色光照射下においても水素生成が確認され、EQEは0.01%と低いものの、可視から近赤外領域に応答する光触媒として機能することが示された（図11b）。しかしながら、PTNT2T系と比較すると水素生成量は著しく低く、その原因の解明が必要である。

そこで、PTNS2Tの触媒活性低下の要因を検討するため、フォトルミネッセンス（PL）測定を行った。その結果、PTNT2Tが強い発光を示すのに対し、PTNS2Tでは発光がほとんど観測されなかった（図12a, b）。このことは、セレン原子に由来する重原子効果により、一重項励起状態（S1）から三重項状態（T1）への系間交差（ISC）が促進されている可能性を示唆している。以上より、PTNS2TではS1において系間交差が優先的に進行し、p/nヘテロ接合界面における電荷分離に至る前にT1へ失活することで、有効な電荷生成が抑制され、その結果として光触媒活性の低下につながったと考えられる（図12c）。

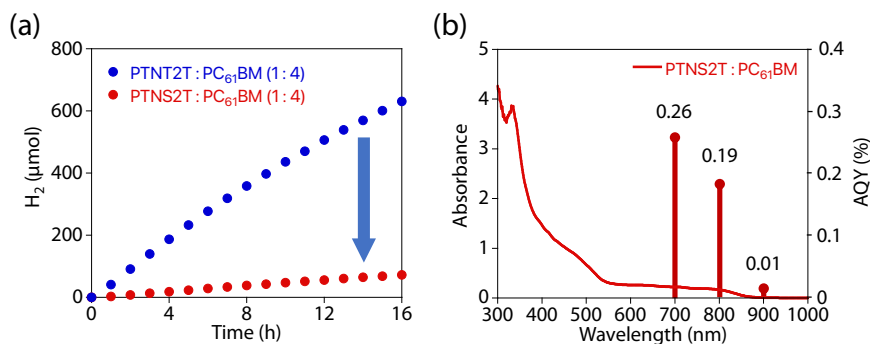


図11. PTNS2Tナノ粒子光触媒の(a) 水素発生量、(b) 外部量子効率。

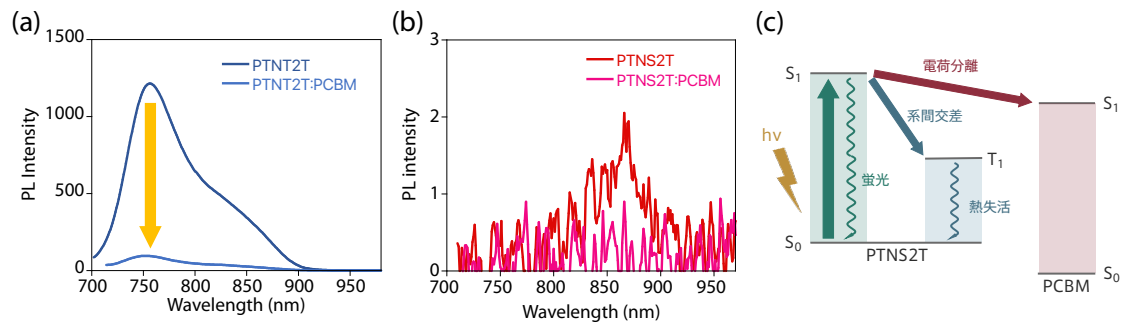


図12. (a) PTNT2Tおよび(b)PTNS2Tの単独およびPCBM混合ナノ粒子光触媒の発光スペクトル、  
(c) PTNS2Tにおいて考えられる励起ダイナミクス。

#### 4. まとめと今後予想される効果

##### ① ポリマーの結晶性向上による光触媒の量子効率向上に関する研究

本研究により、 $\pi$ 共役ポリマーの電子構造制御と分子間相互作用制御を統合した光触媒設計指針の確立が期待される。特に、主鎖の共平面性および結晶性が電荷輸送特性に与える影響を明らかにすることで、高効率な有機ナノ粒子光触媒の開発につながる。

本研究で開発したPTNTa2Tは、薄膜中では結晶性が向上する一方、ナノ粒子中では結晶性が低下することが明らかとなった。したがって、光触媒活性の向上には、ナノ粒子内部においてポリマーの共平面性や剛直性、ひいては結晶性をいかに維持するかが重要である。

今後は、ポリマー材料の分子設計に加え、界面活性剤やナノ粒子作製プロセスが内部構造に及ぼす影響についても系統的に検討することで、ナノ粒子光触媒のさらなる高性能化を目指す。

##### ② 近赤外光応答性光触媒の開発に関する研究

近赤外光応答性材料の創出により、太陽光の広帯域利用が可能となり、持続可能な水素製造技術の発展に寄与することが期待される。今回開発したPTNS2Tは約900 nmまで光吸収可能であるものの、系間交差の影響により外部量子効率（EQE）は低い値にとどまっていると考えられる。

今後は、従来のポリマー／フラーレン系p/nヘテロ接合に加え、近年有機太陽電池（OPV）分野において高効率を示しているポリマー／非フラーレンアクセプター（NFA）系の導入を検討する。これまでに、申請者らは独自開発した高性能ポリマーPTNT1-Fが、NFAを用いたデバイスにおいて18%を超える高い変換効率と、可視から近赤外領域にわたって80%以上のEQEを示すことを報告している（図13、*Communications Materials*, 2026, 7, 79.）。

今後は、これらの独自開発ポリマーおよびNFAを組み合わせた有機p/nヘテロ接合ナノ粒子光触媒を構築し、電荷分離効率の向上を通じて、さらなる高効率化を目指す。

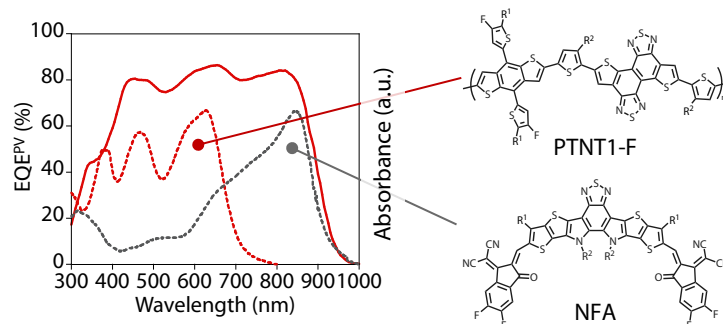


図13. 独自開発のp型半導体ポリマーPTNT1-FのNFA型OPV素子におけるEQE。