

光エネルギー変換マテリアルの創製

研究代表者 石井 あゆみ
(先進理工学部 化学・生命化学科 准教授)

1. 研究課題

太陽光からエネルギーを生み出す人工光合成において、光触媒や太陽電池などを効率よく駆動させるために必要な太陽光は、晴天時における紫外～可視領域の限られた光である。曇天時や室内のように弱い光の下では、光触媒や太陽電池の機能は低下し、さらに近赤外領域の光に対しては、集光や増感を担う受光層は不活性なものがほとんどである。つまり、「使われていない」太陽光は非常に多い。「使われていない」波長の光エネルギーを「使える」波長の光エネルギーに変換できれば、既存の太陽電池や光触媒の性能を大幅に超える光エネルギー利用の実現が可能となる。本研究では、既存の太陽電池や光触媒材料の高効率・広帯域な光利用を可能とする新技術として、太陽光における近赤外領域の光を可視・紫外光に変換する有機無機ハイブリッドアップコンバージョン (UC) 材料の開発と新しい光エネルギー変換システムの創製を目指す。

2. 主な研究成果

本研究では、希土類イオンと有機色素のハイブリッド化により、太陽光レベルの弱いエネルギーの光でも可視光に変換できる新しいシステムを構築した。以下に研究成果を示す。

2.1 無機シェル層を導入した高輝度アップコンバージョンナノ粒子の合成

希土類 UC 材料における紫外・可視発光の高輝度化を目的とし、 NaYF_4 をホストとした希土類フッ化物粒子 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}$ or Er) の結晶構造と粒子径の最適化をおこなった。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ はゾルゲル法により合成し、反応時間と速度を最適化することで、その粒子径を $1\ \mu\text{m}$ 程度まで成長させた (図 1)。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ は、反応条件により、 α 相と β 相の異なる二種の結晶相を形成する。図 2 に $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ の UC 発光スペクトルを示す。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ の Yb^{3+} を $980\ \text{nm}$ で励起すると、多段階のエネルギー移動が生じ、 Tm^{3+} の $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ および $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 遷移に帰属される UC 発光が 450 および $475\ \text{nm}$ にそれぞれ観測される。 $^1\text{D}_2$ および $^1\text{G}_4$ 準位からの UC 発光は、それぞれ、4 および 3 段階の UC 過程により生じる。 α 相の UC 発光は非常に弱く、絶対発光量子収率 ϕ_{UC} は $0.5\ \%$ であった。これに対し、 β 相では非常に強い青色発光を示し、 ϕ_{UC} は $8.3\ \%$ であ

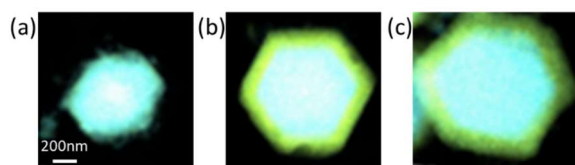


図 1 無機シェル型 UC 微粒子の TEM 像 :
(a) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ (core),
(b) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4$ (core/shell),
(c) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4$ (core/shell/shell)

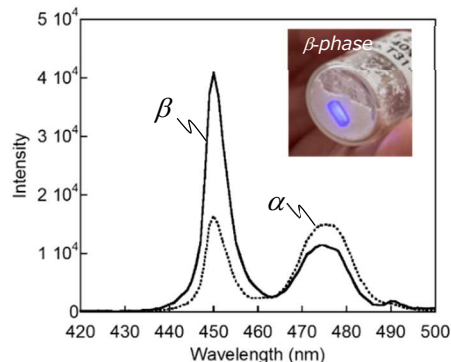


図 2 Tm 系 UC 粒子の発光スペクトル
($\lambda_{\text{ex}} = 980\ \text{nm}$, $100\ \text{mW}$)

った。 β 相の形成により UC における失活過程が抑制された結果、 ϕ_{UC} が著しく向上したものと考えられる。さらに、 β 相の表面を無機シェル層で被覆し(図 1)、粒子表面のエネルギー失活を抑制することで、 ϕ_{UC} は最大 12.6 %に達した。 Er^{3+} を用いた系では、 Mn^{2+} あるいは Tm^{3+} の導入によりエネルギー緩和過程を制御し、発光色(波長)を緑から赤色に変化させることに成功した(図 3)。

2.2 UC ナノ粒子高分散薄膜の作製と評価

①で開発した UC 発光体をポリマー樹脂等に分散・配列させた積層型あるいは分散型のシートを作製した。粒子サイズの制御により溶媒への分散性を向上させた結果、UC を示す透明薄膜の作製に成功した(図 4)。太陽光受光効率や UC 発光効率を高めるため、UC 発光体および半導体光触媒の配置方法、分散状態、構造について検討を進めている。

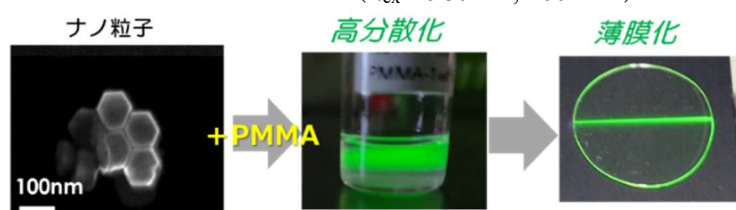


図 4 UC ナノ粒子を導入した透明薄膜(近赤外光照射下)

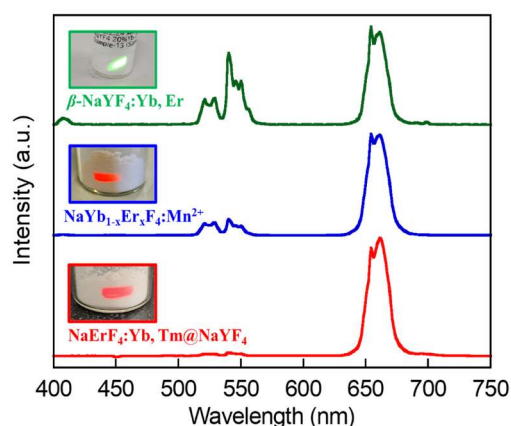


図 3 UC ナノ粒子の発光波長の制御 ($\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$, 100 mW)

2.3 アップコンバージョン材料の素子化と近赤外太陽光利用効率の評価

シリコンに変わる次世代太陽電池材料として期待されているハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物(以下、ペロブスカイト)は、20%を超える高いエネルギー変換効率を示すものの、そのバンドギャップから太陽光で利用できるのは 800 nm 以下の限られた領域の光(可視光)のみである。本研究では、ペロブスカイト太陽電池の活性層にアップコンバージョン材料を組み込むことで、これまで発電に利用されていなかった近赤外領域の光を可視光に変換し、電気エネルギーとして取り出すための新しいシステムの構築を進めている。図 5 は、本研究で開発した色素増感型アップコンバージョンナノ粒子をペロブスカイト($CsPbI_2Br$)太陽電池の受光層に導入した素子の断面像である。この太陽電池の吸収は本来 700 nm 以下で、それ以上の波長の光では発電しない。一方、この素子に色素増感型アップコンバージョンナノ粒子を導入した結果、750 nm 以上の光照射で発電することが明らかとなった。まだ効率に課題はあるものの、アップコンバージョンを利用し、太陽光レベルの微弱な近赤外光での発電を観測した初めての例である(論文投稿中)。

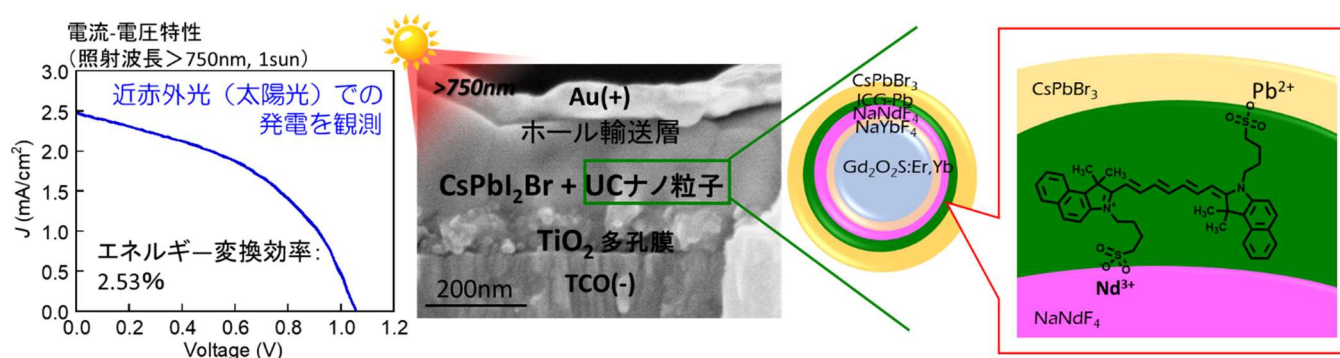


図 5 インドシアニン色素が配位した Er/Yb/Nd 系アップコンバージョンナノ粒子のペロブスカイト太陽電池への導入と近赤外太陽光照射における電流電圧特性

3. 共同研究者

木下 雄介（先進理工学部 化学・生命化学科 助教）

4. 研究業績

4.1 学術論文

- [1] N. Mihara, A. Machida, Y. Takeda, T. Shiga, A. Ishii, M. Nihei, “Formation and Growth of Atomic Scale Seeds of Au Nanoparticle in the Nanospace of an Organic Cage Molecule”, *Chem. Eur. J.*, 29, e202302604 (2023).
- [2] E. Tanaka, G. M. Kim, M. R. Maciejczyk, A. Ishii, G. S. Nichol, T. Miyasaka, and Neil Robertson, "A low-symmetry monothiatruxene-based hole transport material for planar n-i-p perovskite solar cells with 18.9% efficiency", *J. Mater. Chem. C*, 11, 8214–8222 (2023).
- [3] A. Ishii*, T. Miyasaka, “Up-converting near-infrared light detection in lead halide perovskite with core/shell lanthanide nanoparticles”, *Adv. Photon. Res.* 4, 2200222 (2023).

4.2 招待講演

- [1] “高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製” 石井あゆみ, 日本化学会 第104春季年会 (2024) アジア国際シンポジウム—ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン—, 2024年3月
- [2] “一次元らせんマテリアルによるスピン偏極と円偏光検出” 石井あゆみ, 日本化学会 第104春季年会 (2024) ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン, 電子, 光子がもたらす未来科学技術, 2024年3月
- [3] “光とスピンを制御する一次元らせんマテリアル” 石井あゆみ, 第6回動的エキシトン 女性研究者支援セミナー, 京都大学 桂キャンパス, 2024年1月
- [4] “有機無機ハイブリッド低次元マテリアルによる光情報検出” 石井あゆみ, 第5回錯体化学会フロンティアセミナー, 2023年12月
- [5] “Photo- and Spin- Functional Devices based on One-dimensional Helical Nanomaterials with Organic-inorganic Hybrid” 石井あゆみ, ナノ学会合同部会シンポジウム, 北九州国際会議場, 2023年11月
- [6] “太陽光広帯域利用に向けたアプローチ: 近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンナノ粒子の開発” 石井あゆみ, 応用電子物性分科会研究例会, 2023年11月
- [7] “近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンナノ粒子の開発” 石井あゆみ, 第13回 CSJ化学フェスタ2023, タワーホール船堀, 2023年10月
- [8] “Light- and Spin-induced Photofunctional Hybrid Materials” Ayumi ISHII, 錯体化学会 第73回討論会シンポジウム[S3-03] Exploring the synergy of advanced complex materials with light and spin: from fundamental understanding to functionality, 水戸市民会館, 2023年9月
- [9] “有機-無機ハイブリッドによる新規光機能性希土類ナノ材料の開発” 石井あゆみ, 第39回希土類討論会受賞講演, 札幌コンベンションセンター, 2023年5月

4.3 受賞・表彰

- [1] 【日本希土類学会奨励賞（足立賞）】 石井あゆみ, 第39回希土類討論会

4.4 学会および社会的活動

- [1] 第71回 応用物理学会 春季学術講演会 シンポジウムT7「ハイブリッド材料・システムによる革新的光・スピン計測」（主催）、2024年3月、東京都市大学
- [2] IUPAC無機化学ディビジョン（若手オブザーバー）、2023年8月、ハーグ

5. 研究活動の課題と展望

既存の太陽電池や光触媒では不活性な近赤外や可視光領域の光エネルギーを、活性のある波長（紫外や可視光領域）に変換し利用する光エネルギーの新しい利用方法であり、希土類と有機色素のハイブリッド化によってのみ実現可能である。また、薄膜として拡張することで、現在開発が進んでいる次世代太陽電池やソーラー水素製造触媒に対しても簡易的に組み込むことができ、それ自身の特性を損なうことなく、飛躍的な感度および効率向上が期待できる。光の極限利用を目指す本プロジェクトは、現在エネルギー問題が深刻化している日本のみならず、世界各国への波及効果は大きいと考えられる。