

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

○近赤外光を可視光に変換する色素増感型希土類 UC 材料の開発と高効率化

太陽電池の高効率・広帯域化に向け、太陽光レベルの弱い近赤外光を可視光に変換する高効率・高輝度な色素増感型 UC 材料の設計と合成をおこなった。

(1) コアシェル型希土類粒子の合成

基本構造として、希土類イオン(Er^{3+} , Yb^{3+})を含むフッ化物粒子をコアとし、さらに、希土類イオン(Nd^{3+} , Yb^{3+})のシェル層を逐次的に複数層被覆した粒子を合成した。図 1 は合成した粒子の TEM 像である。半自動合成装置(ゾルゲル法)などを導入し、800 nm 程度(コア:600 nm, シェル: 100 nm)の粒子が安定して合成できる環境が整った。

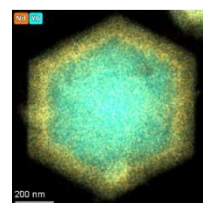
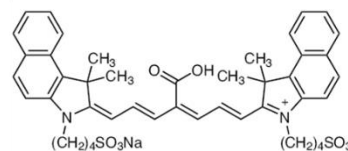


図 1 合成したフッ化物系 UC 粒子の TEM

(2) 色素増感型希土類粒子の合成と評価

希土類イオンに対する配位部位を有し近赤外領域(> 800 nm)に幅広く強い感度を示す有機色素について検討をおこなった。分光特性および分子構造から、シアニン系およびスクアリウム系の色素を候補として選び、(1)で合成したコアシェル粒子への吸着を試みた。粒子については NOBF_4 を用いた表面処理を行うことで、色素の吸着性が 10 倍程度向上することが明らかとなった。スクアリウム系色素では、粒子表面に吸着するものの、吸着性と希土類イオン(Nd^{3+})へのエネルギー移動効率が十分でなく、UC 発光量子収率は 1% 以下であった。これに対し、カルボキシ基を有するシアニン色素(図 2)は、希土類粒子表面に均一に強く

ICG-CA



結合した。特に、CYA-CA では、近赤外光照射(808 nm)により、非常に強い緑色発光が観測された。発光量子収率測定から得られた UC 発光スペクトルを図 3 に示す。シアニン系色素(CYA-CA および ICG-CA)を吸着させたコアシェル粒子は、色素の吸収に対応する 793 nm (60mW)の光照射により、550 および 660 nm 付近に強い UC 発光を示す。ICG-CA を用いた場合、UC 発光量子収率は 3%程度であった。一方、CYA-CA において、UC 発光強度は著しく増大した。CYA-CA 色素からシェル層の Nd^{3+} へのエネルギー移動効率が向上およびアルキル鎖による振動失活が低減したものと考えられる。

○UC 太陽電池の作製と評価

太陽電池応用に向け、UC 粒子を用いた透明フィルムを作製しペロブスカイト太陽電池との融合と評価をおこなった。

(1) 透明 UC フィルムの作製と評価

研究開発項目①で最適化した UC 粒子とアクリル系樹脂を用いたフィルムの作製をおこなった。アクリルモノマーを溶解させた溶液に対する UC 粒子の分散性を向上させることで、可視領域で高い透過性を示す透明フィルムの作製に成功した。本フィルムは、近赤外 LED 光照射($10\text{mW}/\text{cm}^2$)により、室内でも目視で確認できるほどの高輝度な緑色発光を示す(図 4)。レーザー光を用いず UC 発光が観測された点は、色素増感による優れた吸収特性の結果である。さらに、フィルム表面にシリカマイクロビーズ(SiO_2 MB)の単層膜を積層し、入射光をレンズ効果によりマイクロオーダーで集光した。その結果、UC 発光強度を三倍増大させることに成功した(図 5)。

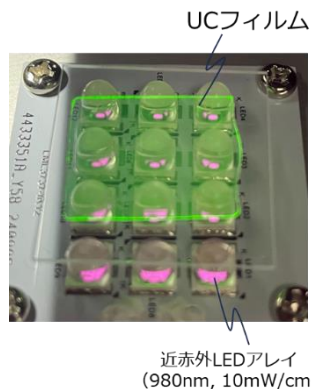


図 4 透明 UC フィルム (25 mm $\square$) の UC 発光 (λ_{ex} = 980 nm, $10\text{mW}/\text{cm}^2$, LED 光)

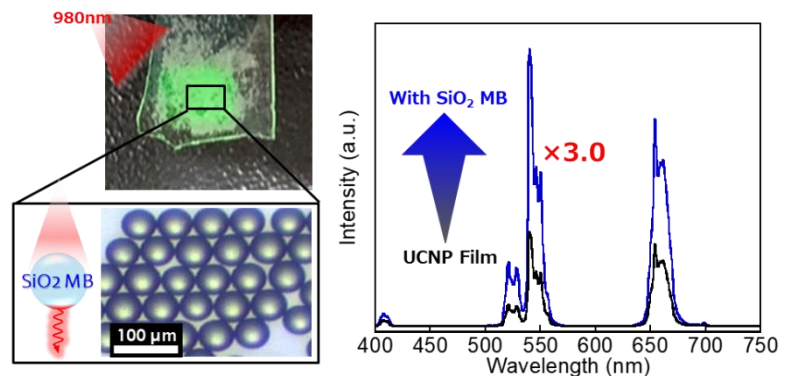


図 5 シリカマイクロビーズによる UC 発光の増強: UC フィルム上に積層したマイクロビーズの写真と近赤外光のレンズ効果 (左)、 SiO_2 MB を積層した UC フィルムの発光スペクトル

(2) ペロブスカイト太陽電池素子との融合と評価

ペロブスカイト太陽電池素子(CsPbI_2Br 変換効率: 15%、吸収波長 < 700 nm)を用い、(1)で作成した透明 UC フィルム(図 4)を積層したハイブリッド型素子を試作した。ペロブスカイト素子のみでは吸収できない 700 nm 以上の光を UC フィルムが可視光に変換することで、開放電圧は保持したまま、短絡電流密度が $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度増大した。結果として、フィルムを積層した単純な構造で、太陽電池のエネルギー変換効率を 1~2%増大させることができた。

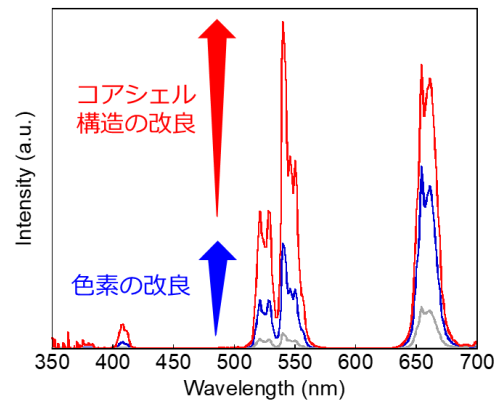


図 3 開発した色素増感型コアシェル粒子の発光スペクトル (λ_{ex} = 793 nm, 60mW)
灰色: ICG-CA、青: CYA-CA、赤: CYA-CA + コアシェル構造の改良

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] A. Ishii*, S. Matsumura, M. Ota, R. Mizoguchi, T. Miyasak, “NIR-harvesting Upconversion CsPbI₃ Perovskite Solar Cells with Dye-hybridized Nanoparticles”, *in review*.
- [2] G. J. Richards, K. Nakada, K. Aoki, T. Jitsukata, K. Hashimoto, T. Tajima, R. Mizoguchi, A. Ishii, J. P. Hill, A. Hori, "Redox-Activated Near Infrared/Shortwave Infrared Emissive Chromophores: Synthesis of Triphenylamine-Appended Pyrazinacenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* e202504564 (2025).
- [3] A. Ishii*, R. Sone, T. Yamada, M. Noto, H. Suzuki, D. Nakamura, K. Murata, T. Shiga, K. Ishii, M. Nihei, "Giant Bulk Photovoltaic Effect in a Chiral Polar Crystal based on Helical One-dimensional Lead Halide Perovskites", *Angew. Chem. Int. Ed.* e202424391 (2025). *Selected to Outside Back Cover*
- [4] T. Kubota, S. Yanagimoto, H. Saito, K. Akiba, A. Ishii, T. Sannomiya, "Cathodoluminescence spectral and lifetime mapping of Cs₄PbBr₆ : fast lifetime and its scintillator application", *Applied Physics Express* 17, 015005 (2024).

4.2 招待講演

- [1] 石井あゆみ「太陽光エネルギー広帯域・高効率利用を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製」日本化学会 第105春季年会 (2025), シンポジウムイノベーション共創プログラム (CIP) : 実用化に近づく次世代太陽電池とさらなる基盤技術開発, 関西大学千里山キャンパス, 2025年3月
- [2] 石井あゆみ「一次元らせん構造が誘起する特異光スピン機能」日本化学会 第105春季年会 (2025), シンポジウム特別企画: エキシトン操作の新展開と展望, 関西大学千里山キャンパス, 2025年3月
- [3] 石井あゆみ「光とスピンを制御する一次元らせんハイブリッドマテリアル」分子研研究会「キラリティが関連する動的現象」, 岡崎コンファレンスセンター, 2025年3月
- [4] 石井あゆみ「有機無機ハイブリッド低次元マテリアルが拓く新しい光検出技術」NBCI テクノロジー委員会 バイオミメティクス分科会, 東京 YWCA 会館, 2025年2月
- [5] 石井あゆみ「光とスピンを操る一次元らせんマテリアル」東北大学FEWセミナー, 2025年2月
- [6] 石井あゆみ「光り輝く未来を拓く有機無機ハイブリッドマテリアル」2025 5th Q-PIT photofunction integration workshop, 第 51 回ケムステ V シンポ光化学最前線, ザ・ルイガンズ (YouTube ライブ配信), 2025 年 1 月
- [7] 石井あゆみ「化学が拓く新しい光検出技術」Optics & Photonics Japan (OPJ) 2024, シンポジウム企画 ～異分野融合がもたらす光学の発展～, 電気通信大学, 2024年12月
- [8] 石井あゆみ「光の情報を最大限に引き出す有機無機ハイブリッド低次元マテリアル」令和6年度 研究コア講演会「動く・動かす」新材料～化学が照らす未来社会～, 近畿大学 東大阪キャンパス, 2024年11月
- [9] 石井あゆみ「光とスピンを捉える有機無機ハイブリッド一次元らせんマテリアル」第10回電子状態理論シンポジウム, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2024年11月
- [10] 石井あゆみ「“見えない・使えない”光を“見える・使える”光に！～有機無機ハイブリッド低次元マテリアルが創る新しい光の世界～」日本化学会秋季事業 第14回 CSJ化学フェスタ2024, フェスタ企画 ～ムキにならずにユウキをもって無機と有機を融合してみよう！～, タワーホール船堀, 2024年10月
- [11] 石井あゆみ「見えない光を操作する有機無機ハイブリッド材料の開発」第396回蛍光体同学会講演会, 慶應義塾大学 矢上キャンパス, 2024年9月

- [12] 石井あゆみ「有機無機ハイブリッド低次元マテリアルによる光情報センシング」M&BE新分野開拓研究会2024「物質科学が拓く光情報センシング」, オンライン, 2024年9月
- [13] 石井あゆみ「光とスピンを操作する有機無機ハイブリッド一次元らせんマテリアル」2024年光化学討論会, 特別セッション, 九州大学 伊戸キャンパス, 2024年9月
- [14] 石井あゆみ「有機無機ハイブリッド低次元マテリアルの光デバイス機能」ソフトデバイス科学セミナー「ナノ物質と光の融合で挑むソフトデバイスの未来」, 東京大学柏キャンパス, 2024年8月
- [15] Ayumi Ishii「Circularly polarized light detection with spin polarization in one-dimensional helical perovskite」IPS-24/ICARP2024, International Conference Center Hiroshima, Japan, August 2024
- [16] Ayumi Ishii「Bulk photovoltaic effect in one-dimensional helical perovskite」International Symposium on Solar Energy 2024 (ISSE 2024), Kyushu University, July 2024
- [17] 石井あゆみ「有機無機ハイブリッド低次元マテリアルによる光情報の検出と操作」学振R031ハイブリッド量子ナノ技術委員会 第16回研究会, 大阪工業大学 梅田キャンパス, 2024年5月

4.3 受賞・表彰

- [1] 【優秀ポスター賞】中村大輝, 第14回 CSJ化学フェスタ
- [2] 【優秀ポスター賞】鈴木ひかり, 2024年光化学討論会
- [3] 【最優秀ポスター賞】鈴木ひかり, 第35回配位化合物の光化学討論会
- [4] 【優秀ポスター賞】能登瑞樹, 第35回配位化合物の光化学討論会

4.4 学会および社会的活動

- [1] International Mini-Symposium on Chemistry for Perovskite Materials and Devices (Organizer), November 2024, Waseda University
- [2] 錯体化学会ダイバーシティ推進委員会ランチョンセミナー「家族と考えるワークライフバランス～研究職の魅力～」(実行委員), 2024年9月, 岐阜大学

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。