

光エネルギー変換材料の創製

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や太陽電池において、光触媒や受光材料を効率よく駆動できる光は、主に紫外～可視領域に限られている。一方、太陽光の約4割を占める近赤外光に対しては、多くの光エネルギー変換材料が不活性であり、「使われていない」光エネルギーは非常に多い。また、近赤外光は生体透過性が高く、生体深部まで到達可能であることから、光医療やバイオ応用の観点からも極めて重要な波長領域である。このような未利用近赤外光を、利用可能な可視・紫外光へ変換できれば、既存の太陽電池や光触媒の性能向上だけでなく、生体深部で駆動可能な新しい光治療技術の創出も期待できる。

本研究では、太陽光および近赤外光の高効率利用を可能とする新技術として、近赤外光を可視・紫外光へ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) 材料の開発を進める。さらに、太陽電池・光触媒などの光エネルギー変換デバイスへの応用に加え、近赤外光照射下で活性酸素種を生成可能な医療応用材料への展開を視野に、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

○色素増感型希土類 UC ナノ材料の開発とペロブスカイト素子への応用

希土類系 UC 材料では、4f-4f 遷移に由来する小さな吸収断面積と、表面失活・濃度消光が実用化の大きな課題である。そこで、近赤外光を強く吸収する有機色素による増感と、無機シェル構造による表面失活抑制を組み合わせた色素増感型 UC ナノ粒子を設計した。特に、800 nm 付近に強い吸収を持つインドシアニングリーン (ICG) を UC ナノ粒子表面に導入し、 $ICG \rightarrow Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ の多段階エネルギー移動を利用することで、弱い近赤外光を可視光へ変換する系を構築した。

さらに、非放射失活を抑制するとともに、ペロブスカイト活性層との界面親和性を高めるため、粒子表面を $CsPbBr_3$ シェルで被覆した。 $CsPbI_3$ ペロブスカイト太陽電池の光吸収層に導入したところ、 $CsPbBr_3$ シェルを有する UC ナノ粒子は $CsPbI_3$ 層内に均一に分散し、断面観察からも顕著な凝集や膜質劣化は確認されなかった。すなわち、無機シェルを介した界面設計により、ナノ粒子導入に伴う欠陥形成や電荷輸送障害を抑えながら、近赤外光変換機能を付与できることが示された。

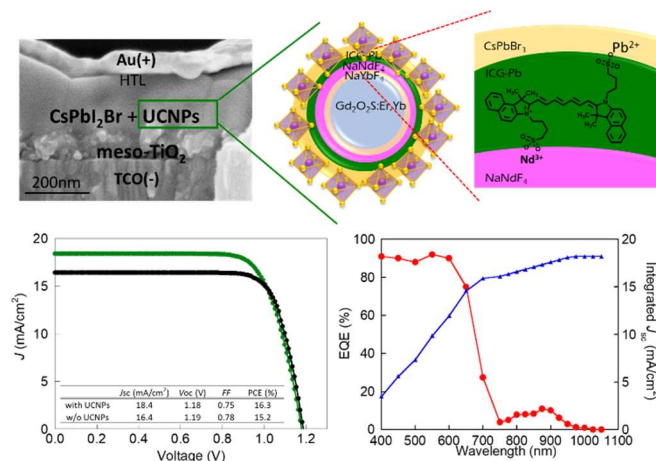


図1 色素増感 UC ナノ粒子を組み込んだペロブスカイト太陽電池の光電変換特性

作製した ITO/TiO₂/CsPbI₃-UCNP/Spiro-OMeTAD/Au 構造の太陽電池では、UC ナノ粒子の導入により短絡電流密度 (J_{sc}) が 16.4 mA cm⁻² から 18.4 mA cm⁻² へ増加した (図 1, *Adv. Opt. Mater.* 2025)。一方で、開放電圧およびフィルファクターは大きく損なわれず、近赤外光の可視化が光電流増大に寄与していることが示された。さらに IPCE 測定では、通常の CsPbI₃ では応答しない 800 nm 付近に明確な光電変換応答が観測された。発光寿命解析から、この応答は非放射的エネルギー移動ではなく、UC 発光の再吸収を介した間接励起に由来することが明らかとなった。

本手法は、Sn 置換などによりペロブスカイトの吸収端を長波長側化する手法とは異なり、ハロゲン化鉛ペロブスカイト本来の電子構造を維持したまま、外部から近赤外光利用機能を付与できる点に特徴がある。さらに、UCNP を含む透明フィルムへの展開も可能であり、既存太陽電池へ後付け可能な広帯域光利用技術としての応用が期待される。

○近赤外光線力学療法に向けたアップコンバージョン駆動型一重項酸素生成材料の創製

光線力学療法 (PDT) は低侵襲性で局所治療が可能であり、薬剤耐性の問題が少ないことから、有望ながん治療法として注目されている。クロロフィルは紫外・可視光照射により一重項酸素を生成するため、PDT の光増感剤 (PS) として利用されてきた。しかし、紫外・可視光は生体透過性が低く、生体深部での治療には適さないという課題がある。また、現在用いられている PS の多くは高価で、合成プロセスが複雑である。本研究では、近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン技術 (*Adv. Photon. Res.* 2023, *Adv. Opt. Mater.* 2025) と天然由来色素を組み合わせることで、近赤外光照射下で一重項酸素生成の実現を目指している。さらに、生体応用を視野に薄膜での一重項酸素生成についても検討を行った。

天然色素から抽出したクロロフィル誘導体 (MPPa) を DMF に溶解し、希土類系アップコンバージョン粒子 (UCNP) を分散させた溶液に近赤外光 (980 nm) を照射した。一重項酸素検出試薬として 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン (DPBF) を用いて、MPPa 溶液と混合した際の吸収スペクトル変化を観測した (図 2)。近赤外光照射により、DPBF に由来する吸収帯の減少が確認され、一重項酸素の生成が示された。さらに、MPPa を含む薄膜試料においても、同様に近赤外光照射下で一重項酸素の生成が確認された。以上より、MPPa を用いることで、溶液および薄膜のいずれの条件下においても、近赤外光照射下で一重項酸素を生成できることが明らかとなった (論文審査中)。

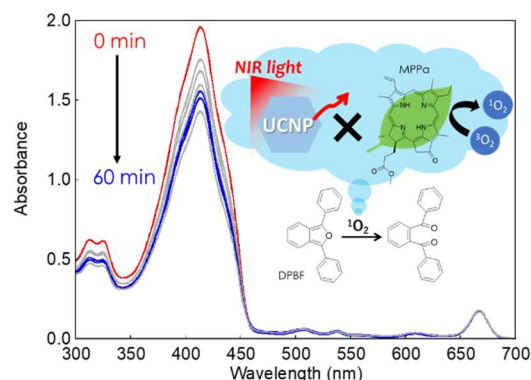


図 2 UCNP および MPPa を用いた近赤外光照射 (980 nm) による一重項酸素発生と DPBF の吸収スペクトル変化

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] R. Nakamura, Y. Sawamura, K. Nakada, R. Mizoguchi, A. Ishij, T. Yamashita, H. Yokota, G. J. Richards, and A. Hori, "Red-fluorescence under UV and green-SHG under NIR dual-

- mode emission in yellow crystal of 1,2,5-thiadiazole derivative", *Chemical Communications*, 62, 1836-1840 (2026).
- [2] A. Ishii, S. Matsumura, M. Ota, R. Mizoguchi, T. Miyasaka, "NIR-Harvesting Upconversion CsPbI₃ Perovskite Solar Cells with Dye-Hybridized Nanoparticles", *Advanced Optical Materials*, 13, 33, e01682 (2025).
- [3] K. Oyama, A. Ishii, S. Matsumura, T. G. Oyama, M. Taguchi, and M. Suzuki, "Spatiotemporal temperature control by holographic heating microscopy unveils cellular thermosensitive calcium signalling", *Lab on a Chip*, 25, 5863-5874 (2025).
- [4] Z. Liu, Q. Zhao, Y. Song, S. Sasaki, A. Ishii, N. Shibayama, X. Wang, M. Ikegami, N. Saito, S. Duan, H. Tamiaki, T. Miyasaka, X. Wang, "Achieving high-performance bio-inspired perovskite solar cells via molecular-level dual-function interface engineering", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 167, 101129 (2025).
- [5] A. Ishii, M. Noto, D. Nakamura, S. Matsumura, K. Suzuki, "Evaluation of internal quantum efficiency in MAPbI₃ single crystals via omnidirectional photoluminescence spectroscopy", *Chemistry Letters*, 54, 9, upaf153 (2025).

4.2 総説・著書

- [1] A. Ishii, S. Matsumura, M. Taima, T. Yamanaka, R. Komatsuzaki, "Photon Management in Lanthanide Hybrid Materials: Upconversion and Quantum Cutting for Broadband Light Harvesting", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 66, 100738 (2026).

4.3 招待講演

- [1] The 2nd RIST International Symposium: Carbon Value Science & Technology, Tokyo University of Science, Noda Campus, March 9-12, 2026
石井あゆみ「Broadband Photon Management in Lanthanide-Doped Perovskites」
- [2] The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2025
Ayumi Ishii「Spin-induced Photoelectronic Functions in One-dimensional Helical Perovskites」
- [3] Materials Research Meeting 2025 (MRM, Pacifico Yokohama North, December 8-13, 2025
石井あゆみ「Spin-driven Photoelectric Conversion in One-dimensional Helical Perovskites Nanomaterials」
- [4] コロイド先端技術講座2025：コロイド・界面化学が繋ぐエネルギーハーベスティング, 同志社大学東京サテライト・キャンパス, 2025年12月5日
石井あゆみ「有機無機界面制御による次世代光エネルギー変換システムの創製」
- [5] The 14th International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-14), Haikou, China, November 30 to December 3, 2025
石井あゆみ「NIR-harvesting Lead Halide Perovskite Solar Cells with Lanthanide-based Upconversion Nanoparticles」
- [6] シンポジウム「ペロブスカイト科学のフロンティア～材料から応用まで～」, 千葉大学 西千葉キャンパス, 2025年11月14日
石井あゆみ「ペロブスカイトによる次世代光センシング～“見えない光情報”を“見える光情報”に～」
- [7] 25-1無機高分子研究会, 積水化学工業株式会社 京都研究所・研修センター, 2025年10月17日-18日
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革新的光・スピン機能」

- [8] OPTICAL PROBES, OHORI PARK NOH THEATRE (大濠公園能楽堂), 2025年9月21日-26日
石井あゆみ「Spin-selective Photodetection and Bulk Photovoltaic Effect in One-dimensional Helical Perovskites」
- [9] ISSPワークショップ【先端的分光計測・化学イメージングが描き出す、次世代化学研究】, 東京大学 物性研究所, 2025年9月5日-6日
石井あゆみ「低次元ナノマテリアルが拓く次世代光イメージング」
- [10] 理工学部創立60周年記念事業「The 15th International Mini-symposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials」, 青山学院大学 相模原キャンパス, 2025年9月2日
Ayumi Ishii「Spin-Induced Optical Functions in Low-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Materials」
- [11] International Conference on Nanoscale, Single-Molecule and Related Spectroscopies[NSM], Hokkaido University Conference Hall, 2025年9月1日-5日
Ayumi Ishii「Spin-induced Photoelectric Functions in One-dimensional Helical Materials with Organic-inorganic Hybrid Structures」
- [12] 2025 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics(KJF-ICOMEPEP 2025), Osaka International Convention Center (OICC), 2025年8月25日-28日
Ayumi Ishii「One-dimensional Helical Hybrid Perovskites for Opto-spintronics Devices」
- [13] 33rd International Materials Research Congress (IMRC2025), Cancún Center in Cancún, Mexico, 17 to 21 August, 2025
Ayumi Ishii「Molecularly Engineered One-Dimensional Helical Hybrid Perovskites for Opto-Spintronics Devices」
- [14] International Symposium on Solar Energy 2025 (ISSE 2025), Hall A&B, I2CNER, Kyushu University, 2025年7月23日-24日
Ayumi Ishii「Spin-Induced Photo-Electric Functions in One-Dimensional Helical Perovskite」
- [15] トピカルミーティング「アシンメトリ量子物質の新展開：多極子のスケールシームレス化に向けて」, 山梨県立図書館, 2025年6月11日-13日
石井あゆみ「一次元らせん物質が拓く光とスピンの新展開」
- [16] 25-1有機エレクトロニクス研究会, 東京科学大学大岡山キャンパス西9号館デジタル多目的ホール, 2025年6月3日
石井あゆみ「有機無機ハイブリッド一次元らせんマテリアルによる新しい光・スピンドバイス機能」
- [17] 247th ECS Meeting (The Electrochemical Society), Palais des Congrès de Montréal, Canada, May 18-22, 2025
Ayumi Ishii「Spin-Induced Photo-Electric Conversion in One-Dimensional Helical Perovskites」
- [18] Molecular Chirality 2025, 名古屋大学, 2025年5月16日-17日
石井あゆみ「有機無機ハイブリッド一次元らせんマテリアルによる特異光スピン機能」
- [19] 強光子場科学研究懇談会(JILS), パシフィコ横浜, 2025年4月25日
石井あゆみ「有機無機ハイブリッド一次元らせんマテリアルによる光・スピン情報の検出と利用」

4.4 学会および社会的活動

- [1] 光化学協会 理事 (2024~2027年度)

5. 研究活動の課題と展望

本研究は、未利用近赤外光を利用可能なエネルギーへ変換する基盤技術として、エネルギー分野と医療分野の双方に展開可能な高いポテンシャルを有している。特に、近赤外光のように従来利用が困難であった波長領域だけでなく、円偏光や偏光情報を含む「未利用の光情報」を積極的に活用することで、従来の光エネルギー変換技術を超えた新しい光機能材料・デバイスへの展開が期待される。今後は、材料設計・物性評価・デバイス応用を統合的に進めることで、近赤外光や偏光を含む多様な光情報を利用可能とする高機能光エネルギー変換技術の高度化と社会実装を目指す。