

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686035

研究課題名(和文)太陽光エネルギーの利用効率向上を実現する新規な光アップコンバーターの創製

研究課題名(英文)Creation of novel photon upconverters for realizing the enhancement of solar-energy utilization efficiencies

研究代表者

村上 陽一 (Murakami, Yoichi)

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・テニユア・トラック助教

研究者番号：80526442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円、(間接経費) 3,090,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光を太陽電池・水分解光触媒・人工光合成系により電力・水素・炭化水素に変換する際、系に特有な閾値エネルギーより低エネルギーの光子(閾値波長より長波長の光)は利用されず、エネルギー損失となって変換効率を制限する要因となっている。この捨てられている未利用エネルギーを利用可能にするのが光アップコンバージョン(UC)である。本研究ではエネルギー輸送分子の運動媒体にイオン液体を使用し先行研究の問題を解決したが、さらなるUC効率の向上には分子間エネルギー移動のキネティクス解明が必須である。本研究はこの点について研究を行い従来知られていなかった多くの知見を獲得、今後のUC効率向上に有用な指針を得た。

研究成果の概要(英文)：When solar energy is converted to electrical power, hydrogen, and hydrocarbons by photovoltaics, photocatalysts, and artificial photosynthetic systems, respectively, photons with energies lower than a system-dependent threshold energy (or wavelengths longer than the threshold wavelength) are unused, which is limiting the solar conversion efficiency. Photon upconversion (UC) makes such presently wasted solar energy utilizable for energy conversion. In this study, ionic liquids have been used as media of the energy-carrying molecules, by which problems of the previous UC studies have been largely resolved. However, for further increase of the UC efficiency, an elucidation of inter-molecular energy transfer was imperative. This study has carried out studies on this point and acquired many knowledge that were previously unknown. By this, an important guideline for the improvement of UC efficiency has been for the first time obtained.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：太陽光エネルギー利用高効率化 未利用エネルギー利用 光子エネルギー変換 イオン液体 分子間エネルギー移動 スピン三重項 三重項-三重項消滅 分子キネティクス

## 1. 研究開始当初の背景

こんにちの人類文明の営みは、非再生可能な化石資源の消費により根幹が支えられている。現在、各種化石資源の可採年数 (R/P) は 50~100 年の程度であり、R/P が状況により変動する目安値であることを考慮しても、これは 5000 年ともいわれる人類文明の長さからすれば短い。すなわち、長期的視野に立てば、再生可能エネルギーの量的な意味での本格的利用が不可避と考えられる。

現在検討されている再生可能エネルギーは複数種類あるが、太陽光は、その地球表面に到達するエネルギー量 ( $3 \times 10^{24}$  ジュール/年) が世界の総発電量 (約  $10^{20}$  ジュール/年) と比べ格段に多く、現在最も検討されている再生可能エネルギー源の一つである。しかし太陽光には欠点があり、それはエネルギー密度が低い ( $\approx 0.1 \text{ W/cm}^2$ ) という点である。そのため、量的利用の際には、コストのみならず、そのために使う土地面積 (の膨大さ) が制約要因となってくる。これに対し有効な手段は、エネルギー変換効率を向上させることである。なぜなら、変換効率の向上はコスト低減に繋がらうだけでなく、要される土地面積の低減に直接寄与するからである。

また、近年では、太陽光エネルギーは、太陽電池による電力発生以外にも、様々な利用方法が提案されている。例えば、太陽光を水分解光触媒に照射し行われる水素製造 (いわゆる solar-hydrogen)、或いは、二酸化炭素を還元する人工光合成材料に照射し行われる炭化水素製造 (いわゆる solar-fuel) などである。電力はそれ自体の形では貯蔵できないが、これらの水素や炭化水素は貯蔵に適する形でのエネルギー変換であることから、近年このような研究が活発になってきている。

ところが、これら (太陽電池による電力発生・水分解光触媒による水素製造・人工光合成材料による炭化水素製造) は皆、次の理由により、太陽光エネルギーの一部のみしかエネルギー変換に利用できていない。すなわち、これらの変換系は、太陽光の光子エネルギー (1 電子ボルトのオーダー) に対応した非平衡な励起状態、すなわち電子励起状態を利用している。このために、各変換系にはそれぞれ固有な閾値エネルギー  $E_g$  が存在しており、それより高いエネルギーをもつ光子は変換系に利用されうるが、それよりも低いエネルギーの光子は物質系に電子励起状態をつくることが出来ず、利用は不可能である。光の波長と光子エネルギーは逆数の関係にあるため、言い換えれば、各変換系にはそれぞれ固有の閾値波長  $\lambda_g$  が存在しており、 $\lambda_g$  より短波長のスペクトル部分はエネルギー変換に利用されるが、それより長波長側のスペクトル部分は、例えそれが何ワットあっても変換に利用されず、捨てられている。すなわち、

現状  $\lambda_g$  より長波長側の光エネルギー部分は未利用 (不可逆損失) となっており、これが太陽光の変換効率を制限する要因となっている。特に、化学反応に基づく水分解光触媒や人工光合成材料においては、この  $\lambda_g$  による制限が主要な効率制限要因となっている。 ( $\lambda_g, E_g$  の具体的な値は、変換に用いられる物質に依存する。)

このような制限を回避する方法に、本研が取り組む「光アップコンバージョン」(以下、UC) がある。UC とは、現状使用されていない 2 個 (またはそれ以上の個数) の低エネルギー光子から、1 個の有用な高エネルギー光子を生成する技術、言い換えれば、これまで利用されず捨てられている  $\lambda_g$  より長波長の光を、エネルギー変換に利用可能な  $\lambda_g$  より短波長の光に変換する技術である。

## 2. 研究の目的

UC を実施する手法として、近年、有機分子の三重項-三重項消滅 (以下、TTA) を用いた方法が注目を集めている。具体的に、この方法 (以下、TTA-UC) は、太陽光のような非コヒーレント・ランダム偏光な光に適用可能な初めての UC 手法であり、従来の (コヒーレント・直線偏光な光、すなわちレーザー光に対してのみ適用可能な) UC 法より低強度の光でより高い UC 効率が達成可能であることから、近年急速に注目を集めている。

この方法は太陽光に適用できるという利点があるものの、有機分子の励起三重項状態 (電子励起状態の一種) と分子間のエネルギー移動を利用することから、分子間での拡散・衝突が必要であり、そのため、従来研究で有意な UC 効率を得たものは、すべてトルエンやベンゼンなどの有機溶媒に有機分子を溶かしたもので、すなわち有機溶媒溶液であった。しかしながら、このような試料形態では揮発性が高く、その蒸気による環境と人体への毒性の問題、また、可燃性であることから安全性の問題など、応用実現には不適な形態であった。

そこで、本研究では独自の着想により、イオン液体 (イオンのみからなる常温溶融塩) を TTA-UC の流動媒体に用いることを試み、世界で初めてこれを成功させた。これにより、世界で初めて (実用における事実上の) 不揮発・不燃、かつ長期安定 (数年オーダー) な TTA-UC による光アップコンバーターが発明され、従来の揮発性・可燃性の問題は解決された。不揮発性により、従来の揮発性溶媒を用いた事例と比べ格段に容器への封止が容易となっている。ところが、UC 量子効率 ( $\Phi_{UC}$ ) が、用いるイオン液体の種類に大きく依存するという点が見出された。イオン液体は事実上無限の種類が存在し、さらなる  $\Phi_{UC}$  向上のためには、イオン液体の種類が  $\Phi_{UC}$  を支配するメカニズムの解明が必要であ

る。イオン液体は事実上無限種類が存在するため、力任せの探索が不可能だからである。

すなわち、本研究の最終目的は、本技術の実用化に向けて $\Phi_{UC}$ の向上を実現することであるが、そのためにまず、 $\Phi_{UC}$ がTTA-UCを構成する分子間エネルギー移動過程の一体どここの部分によって、どのように影響されるのかを、解明・理解することが目的となる。なぜなら、研究開始当時、所謂「ブラック・ボックス」の状態であったTTA-UCの内部詳細を明らかにすることが、 $\Phi_{UC}$ の向上を目指す戦略の構築の第一歩となるからである。

### 3. 研究の方法

本補助金の助成を受け、UC試料中で起きている分子間衝突および分子間エネルギーのキネティクスを調べるのに必要な、ナノ秒パルス波長可変レーザーを導入することができた。これにより、イオン液体の種類が、これらのキネティクスにどのように影響するのか、の点を研究可能になった。この点の研究は、前述のブラック・ボックス部分に解明のメスを入れるという意味から、有意義である。TTA-UCの研究分野は、研究開始当時、分野が始まってから6~7年程度であり、この点に関する報告が非常に少なく、ましてイオン液体中でこのような研究を行った例は存在しなかった。

TTA-UC方式では、二種類の有機分子を一つの流体中に共存させて行われる。一種類目は増感分子(sensitizer)と呼ばれ、入射光子の吸収と励起三重項状態( $T_1^*$ 状態)の生成を担う。この励起エネルギーは、sensitizer分子が基底状態にある発光分子(emitter)と衝突することでemitterの方に移動し、移動後にはemitterが $T_1^*$ 状態、sensitizerが基底状態となる。この分子間エネルギー移動は、両分子間でなされるスピン交換に基づくもので、Dexter機構と呼ばれる近距離(~1 nm)で働くエネルギー移動機構である。このエネルギー移動過程を、triplet energy transfer (TET)と呼ぶことにする。なお、TETが成功する確率は従来のTTA-UCのキネティクス研究事例では何の断りもなく100%と仮定・前提されてきたが、この効率( $\Phi_{TET}$ )が実際にいくらかなのかという点を調べた論文は、有機溶媒を用いたTTA-UCまで範囲を広げても存在していなかった。

このようにして $T_1^*$ 状態であるemitter分子が試料中に生成されるが、さらにもし二つの $T_1^*$  emitter分子が相互に衝突すると、両者間でスピン交換が行われ、その結果、一方がよりエネルギーの高い励起一重項状態( $S_1^*$ 状態)となり、もう一方が(エネルギー保存の法則を満たして)基底状態に戻るといふ、いわゆる三重項-三重項消滅過程(TTA過程)が起こりうる。このTTA過程に帰着する割合も

100%であるとは考えにくく、その割合を $\phi_S$ で表すことにする。本研究より以前に、一件、この指標を「固定されたsensitizerとemitterの組み合わせで、一種類固定の有機溶媒中で」実験をもとに解析的に導いた論文が存在したが、これは溶媒の影響を検証した報告ではない。すなわち、 $\phi_S$ の媒体依存性を調べた研究報告は、有機溶媒を用いたTTA-UCまで範囲を広げても存在していなかった。

すなわち、研究開始時点では、 $\Phi_{UC}$ のイオン液体種類への依存性が、 $\Phi_{TET}$ について引き起こされる違いに由来するのか、或いは $\phi_S$ について引き起こされる違い由来するのか(或いはその両方なのか)、という点に関する理解が不明であり、この点を研究により明らかにする必要があった。

具体的な方法は以下の通り。

#### $\Phi_{TET}$ の依存性の検証

Sensitizer-emitterのスピン三重項状態のエネルギー移動の効率 $\Phi_{TET}$ を実験から解明するため、複数の異なるイオン液体で作製した試料に対し、上述のナノ秒パルスレーザーからのパルス光で励起し、過渡吸収計測を行った。この計測から「当初sensitizer側にあった $T_1^*$ 状態が、結果的にどれくらいemitter側に渡ったか」を直接的に調べることができる実験方法である。その方法の詳細は「5. 主な発表論文等」の に詳しく記載している。

#### $\phi_S$ の依存性の検証

TTA過程の検証は、その出力たるUC発光の強度の時間減衰を計測、それを解析することで得られる。実験方法としては、同様に、複数の異なるイオン液体で作製した試料に対し、ナノ秒パルスレーザーからのパルス光で励起し、UC発光強度の過渡減衰計測を行った。この減衰カーブを別途構築した解析モデルによりフィットし、その結果と、別途連続光励起で計測した $\Phi_{UC}$ の値を組み合わせることで、異なるイオン液体で作製した試料間の $\phi_S$ の相対的な違いを導くことができる。その方法の詳細は「5. 主な発表論文等」の に詳しく記載している。

### 4. 研究成果

$\Phi_{TET}$ が、イオン液体の種類に依らないことが、初めて発見された。なお、本研究で用いたsensitizer-emitterの組み合わせでは、 $\Phi_{TET} \approx 75\% (\pm 5\%)$ で一定であった。これから、(消去法的に)イオン液体の種類が $\Phi_{UC}$ に及ぼす影響は、後段のTTA過程に由来するはずである、という結論が導かれた。なお、この数字は100%ではないものの十分高く、TET過程が全体のUC効率のボトルネックになっていないことが判明したことは有意義であった。この結果と議論の詳細は「5. 主な発表論文等」の に詳しく記載している。

そして、実際に、 $\phi_S$  がイオン液体の種類に依ることが、初めて発見された。 $\phi_S$  の絶対値は求められていないものの、相対値の比較からこの結論が導かれた。さらに、驚くべきことに、「 $\phi_S$  はイオン液体粘度が高くなるほど向上する」という、驚くべき(かつ、極めて新規性の高い)法則性が見出された。そのメカニズムはまだ不明で、今後の研究課題である。この結果と議論の詳細は「5. 主な発表論文等」の に詳しく記載している。

以上の から、研究開始当時まさに「ブラック・ボックス」だった分子間エネルギー移動に関するキネティクス理解が飛躍的に進んだことは、本研究から得られた非常に重要な成果である。

研究開始前に $\Phi_{UC} \approx 10.5\%$ だった赤から青への UC の効率が、本研究から得られた理解に基づき $\Phi_{UC}$  向上の方向を推定し、研究終了時点で $\Phi_{UC} \approx 15\%$ まで向上した。この向上は、設計指針をもって光アップコンバーターの効率向上を図ることが可能な事を実証した意味において非常に重要な成果である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Y. Murakami and A. Kawai, "Photon Upconversion based on Inter-Molecular Energy Transfer in Ionic Liquids: A Technology for Utilizing Sub-Bandgap Wasted Solar Energies," *Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference (IHTC Digital Library, Begell House)*, 2014. 査読有 (掲載決定)

Y. Murakami, H. Kikuchi, and A. Kawai, "Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Time-Resolved Analysis of Delayed Fluorescence," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, pp. 5180–5187, 2013. 査読有  
DOI: 10.1021/jp401474n

Y. Murakami, H. Kikuchi, and A. Kawai, "Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Energy Transfer between Sensitizer and Emitter Molecules," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, pp. 2487–2494, 2013. 査読有  
DOI: 10.1021/jp3124082

村上 陽一 "太陽光高効率利用に向けた相安定な光アップコンバーターの開発" *Thermal Science and Engineering*, vol. 20, pp. 15–26, 2012. 査読有  
DOI: 10.11368/tse.20.15

Y. Murakami, "Photochemical Photon Upconverters with Ionic Liquids," *Chemical Physics Letters*, vol. 516, pp. 56–61, 2011. 査読有  
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.09.065

〔学会発表〕(計 11 件)

Y. Murakami and A. Kawai, "Photon upconversion based on inter-molecular energy transfer in ionic liquids: A technology for utilizing sub-bandgap wasted solar energies," *The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15)*, 京都国際会館, August 10–15, 2014. (発表決定)

村上 陽一, 伊藤 寿之, 河合 明雄, "分子間エネルギー移動を用いた光アップコンバージョンの機構研究: イオン液体がエネルギー輸送分子に与える動的影響", 第 51 回日本伝熱シンポジウム, アクトシティ浜松・コングレスセンター, 2014 年 5 月 21–23 日。

Y. Murakami, "Kinetics of photon upconversion based on inter-molecular energy transfer in ionic liquids," *7th Japan-Korea Joint Seminar on Heat transfer*, 九州大学伊都キャンパス, November 17–19, 2013.

村上 陽一, 菊池 仁美, 河合 明雄, "光化学過程を利用した光アップコンバージョンの機構研究: 増感分子から発光分子へのスピン三重項エネルギー移動効率の決定", 第 50 回日本伝熱シンポジウム, ウェスティンホテル仙台(宮城県仙台市), 2013 年 5 月 29–31 日。

Y. Murakami, "Phase-stable organic photon upconverters for efficient solar energy utilization," *One-Day International Symposium on Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion*, 京都大学芝蘭会館, November 20, 2012.

村上 陽一, 菊池 仁美, 河合 明雄, "イオン液体を媒体とした光アップコンバーター

の開発と動的特性”，光化学討論会，東京工業大学大岡山キャンパス，2012年9月12-14日。

村上 陽一，菊池 仁美，河合 明雄，“光アップコンバーターのダイナミクス：イオン液体中でのエネルギー・分子輸送”，第49回日本伝熱シンポジウム，富山国際会議場，2012年5月30日-6月1日。

Y. Murakami, “Phase-stable photochemical photon upconverters based on ionic liquids for efficient solar energy utilization,” *243rd American Chemical Society (ACS) National Meeting*, San Diego Convention Center (米国カリフォルニア州), March 25-29, 2012.

Y. Murakami, H. Kikuchi, and A. Kawai, “Photochemical Photon Upconverters with Ionic Liquids,” *7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena*, ホテル近鉄アควアヴィラ伊勢志摩 (三重県志摩市), December 11-14, 2011.

村上 陽一，“高効率な光アップコンバーターの開発とそのメカニズム解明”，第48回日本伝熱シンポジウム，岡山コンベンションセンター，2011年6月1-3日。

Y. Murakami, “Efficient photon upconverters with ionic liquids,” *5th Korea-Japan Joint Seminar on Heat Transfer*, Novotel Ambassador Hotel (韓国，釜山市)，May 26-28, 2011.

〔図書〕(計 1 件)

村上 陽一，他 8 1 名，『光』の制御技術とその応用 事例集，技術情報協会，第6章第8節担当(担当部分総ページ数：19ページ)，2014年3月17日発刊。  
ISBN: 978-4861045219

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.es.mes.titech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者  
村上 陽一(MURAKAMI, Yoichi)  
東京工業大学・グローバルエッジ研究院・  
テニユア・トラック助教  
研究者番号：80526442

(2)研究分担者  
( )  
研究者番号：

(3)連携研究者  
( )  
研究者番号：