

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01827

研究課題名(和文) 赤外光の資源化のための赤外光応答触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Infrared-light responsive photocatalyst for the usage of untapped solar energy

研究代表者

坂本 雅典 (Sakamoto, Masanori)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：60419463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：太陽から降り注ぐ熱線(赤外線)は多様な環境問題の原因である一方で、太陽エネルギーのおよそ46%を占める再生可能エネルギーである。本申請では赤外域の太陽光を捕集し、化学エネルギーに変換することが可能なエネルギー変換システムを開発の開発を推進した。赤外域にLSPRを示すヘビードープ半導体群を赤外光捕集材として用いることで、世界最高効率での赤外光による光触媒水素生成反応(J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 6, 2446)、赤外光で発電する透明な太陽電池の実証(Nat Commun 10, 406 (2019))など様々な意義深い成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界最高効率での赤外光による光触媒水素生成反応(J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 6, 2446)、赤外光により駆動する錯体触媒の開発など、様々な意義深い成果が得られた。研究により得られた成果は光触媒だけではなく太陽電池などへの応用も期待できることが明らかになり、社会および産業界からの期待も大きい(Nat Commun 10, 406 (2019))。さらには、本成果を基に大学発ベンチャー(株)OPTMASSが設立され、赤外光利用の研究の社外実装への取り組みも順調に進みつつある。本研究成果は、学術的、社会的の双方において意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：Infra-red light cause of various environmental problems in modern society. At the same time, they are potential renewable energy sources that accounts for about 46% of the solar energy. We promoted the development of an energy conversion system that can harvest sunlight in the infrared region and convert it into chemical energy. By using a group of heavily-doped semiconductor nanocrystals exhibiting LSPR in the infrared region as an infrared light harvesting materials, various significant results were obtained, such as, a photocatalytic hydrogen generation reaction using infrared light with the highest efficiency (J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 6, 2446), and the demonstration of a transparent solar cell (Nat Commun 10, 406 (2019)).

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ粒子 エネルギー 光化学 赤外光

1. 研究開始当初の背景

太陽光のエネルギー変換は、人間社会の持続的な発展を支えるクリーンで持続可能なエネルギー源を開発する上で最も重要な課題の一つである。人類は全太陽エネルギーのうち、およそ半分しか利用できていない。太陽光全体のおよそ半分を占める赤外域の太陽光の有効利用は、現在までに実現していないのである。太陽光のスペクトルに占める赤外光の割合から、赤外域の太陽光の有効利用が実現すれば、光合成や太陽発電などに匹敵する新たなエネルギー資源の発見に相当すると期待される。また、現行の太陽光利用研究は可視光を対象としているため、自然のエネルギー生産システムである光合成と競合してしまうが、赤外光は自然と競合しないため、真に自然と共存したエネルギー変換を実現することができる。

赤外光による物質変換を実現すれば、エネルギー、環境問題の解決に大きく貢献することは間違いない。この一方で、赤外光の化学変換は、現在においても困難な挑戦の一つであり、有効な方法は確立されていない。これは、既存材料では赤外光を効率的に捕集することが困難である上、捕集されたエネルギーの低い赤外光を効率的に化学もしくは電気エネルギーに変換する方法が確立されていないことが原因である。

2. 研究の目的

現代社会において利用されていない赤外光を熱としてではなく、光エネルギーとして利用することが可能なナノ材料を開発し、赤外光を電力および物質変換に利用する革新的なシステムを実現する。赤外光は全太陽エネルギーのおよそ 42% を占めるが、エネルギー源として利用する生命は地球上に存在しない。本申請研究が実現すれば、光合成など地球上の生命活動に干渉しない画期的なエネルギー生産システムの確立につながる。

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance) は光によるナノ材料中の自由キャリアの集団振動であり、LSPR を利用した光電変換は、LSPR が可視から赤外まで幅広い領域に強い吸収を示すことから赤外光のエネルギー変換のためのキーテクノロジーとして期待されている。LSPR 材料と半導体の接合した界面に光を照射した際に観測されるプラズモン誘起電荷移動という現象を利用することで、LSPR 材料を用いた赤外光 エネルギー変換を実現することが可能となる。

研究代表者はヘビードープ半導体ナノ粒子の研究を精力的に行っており、その LSPR を利用することで、かつてない高い効率で赤外光を電力に変換する技術を開発した。本研究では、この研究を水からの水素生成などの化学変換に展開することで、赤外光のエネルギー資源化を目指す。また、赤外光が熱線としての側面も併せ持つため、赤外光のエネルギー利用は省エネルギー技術としても強く期待されている。赤外光のエネルギー変換に関連する技術により削減可能な CO₂ 量は年間およそ 2000 万トンと試算されるため産業的な価値も高い。

3. 研究の方法

近～中赤外光を新たなエネルギー資源として利用可能な光機能材料を開発し、赤外光を物質変換に利用するエネルギー変換システムを開発する。従来の研究において太陽光による化学エネルギー変換において中心的な役割を果たしていた半導体は、赤外光捕集能力に欠けるため本研究の目的にはマッチしない。研究代表者は、赤外域に強い LSPR を示すヘビードープ半導体ナノ粒子を赤外光捕集材として利用することで、高い効率で赤外光 (近～中赤外) を電力に変換することができることを発見している。

本申請では、この研究を発展させ、小林克彰講師（大阪市大）、田中晃二教授（京大）の高性能分子触媒の研究と連携することで、赤外光のエネルギー資源化を目指す。具体的には、赤外光を効率的に光電変換可能なナノ材料を開発し、さらには、助触媒との組み合わせによる赤外光化学変換を実現する。赤外光の利用は植物でさえ成し遂げていない課題であるため、本提案が実現すれば自然を凌駕する人工の光合成システムの開発につながることを期待される。

4．研究成果

硫化銅はp型の半導体（電子が欠落した穴（正孔：ホール）の移動を利用して電荷を運ぶ半導体）であり、硫化銅ナノ粒子はホールの集団振動に由来するLSPRバンドを赤外域に示すため、赤外域の太陽光を効率的に捕集することができる。本申請研究では、硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子を合成し、赤外光による光触媒活性を調査した（*J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 6, 2446-2450）。合成したヘテロ構造ナノ粒子の赤外光照射下での水素生成における光触媒活性をガスクロマトグラフィーにより測定した。白金を担持した硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子の水素生成の光触媒活性は、1100 ナノメートル（nm：ナノは10億分の1）において外部量子効率3.8%であり、これは現在まで報告された赤外応答光触媒の中で最も高い効率であった。また、ヘテロ構造ナノ粒子は太陽光スペクトルの最も長い波長である2500 ナノメートルに反応することが明らかになった。これは、我々の赤外応答光触媒が地表に到達する赤外域の太陽光を余すことなく使用できることを示している。

さらに、合成したヘテロ構造ナノ粒子におけるプラズモン誘起電荷分離を、時間分解過渡吸収スペクトル測定により観測した。1200 ナノメートルの波長のレーザーを用いて、硫化銅ナノ粒子のLSPRバンドを励起し、過渡吸収スペクトルを解析すると、LSPRの励起によって生じた熱電子が硫化カドミウム側に移動していることが明らかになった。興味深いことに、今回観測した系については、およそ273マイクロ秒という非常に長い電荷分離状態が観測された。現在までに、様々なLSPR材料を用いてプラズモン誘起電荷分離が調査されてきたが、いずれも電荷分離寿命が短く、高効率の光エネルギー変換の実現には至っていなかった。硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子において観測された光誘起電荷分離は、従来のプラズモン誘起電荷分離と比較するとはるかに長い寿命を持ち、これが赤外光の高効率エネルギー変換に大きく貢献していると考えられた。

このように本申請研究を通じて、世界最高効率での赤外光による光触媒水素生成反応、赤外光により駆動する錯体触媒の開発（研究分担者ら、論文準備中）など、当初研究計画を大幅に上回る成果が得られた。研究により得られた成果は光触媒だけではなく赤外光に反応する太陽電池などへの応用も期待できることが明らかになり、社会および産業界からの期待も大きい（*Nat Commun* 10, 406 (2019)）。赤外域の光は目に見えないため、赤外光を選択的に捕集する材料を用いた太陽電池は窓ガラスの代替となる透明な太陽電池として大きな期待を集めている。さらには、本成果を基に大学発ベンチャー（株）OPTMASS（代表取締役 中川徹）が設立され、赤外光利用の研究の社会実装への取り組みも順調に進みつつある。

本申請研究の研究成果は、学術的な見地からもさまざまな研究分野を活性化し、我が国の科学技術の底上げにつながることを期待される。さらには、今後、産学が連動して研究を加速することで、我が国が次世代の光エネルギー産業に存在感を示すための足掛かりとしたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zhang Jie, Kouno Hironori, Yanai Nobuhiro, Eguchi Daichi, Nakagawa Tatsuo, Kimizuka Nobuo, Teranishi Toshiharu, Sakamoto Masanori	4. 巻 7
2. 論文標題 Number of Surface-Attached Acceptors on a Quantum Dot Impacts Energy Transfer and Photon Upconversion Efficiencies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 1876 ~ 1884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c00771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang Li, Takeda Shohei, Sato Ryota, Sakamoto Masanori, Teranishi Toshiharu, Tamai Naoto	4. 巻 6
2. 論文標題 Morphology-Dependent Coherent Acoustic Phonon Vibrations and Phonon Beat of Au Nanopolyhedrons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5485 ~ 5489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kim Sungwon, Mizuno Hiroki, Saruyama Masaki, Sakamoto Masanori, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Yamada Taro, Domen Kazunari, Teranishi Toshiharu	4. 巻 11
2. 論文標題 Phase segregated Cu ₂ xSe/Ni ₃ Se ₄ bimetallic selenide nanocrystals formed through the cation exchange reaction for active water oxidation precatalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1523 ~ 1530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC04371C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakamoto Masanori, Hyeon-Deuk Kim, Eguchi Daichi, Chang I.-Y., Tanaka Daisuke, Tahara Hirokazu, Furube Akihiro, Minagawa Yoshihiro, Majima Yutaka, Kanemitsu Yoshihiko, Teranishi Toshiharu	4. 巻 123
2. 論文標題 Impact of Orbital Hybridization at Molecule/Metal Interface on Carrier Dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25877 ~ 25882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b04231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Ma Jun, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Nakagawa Tatsuo, Lai Ming-Wei, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Teranishi Toshiharu	4. 巻 13
2. 論文標題 Anomalous Photoinduced Hole Transport in Type I Core/Mesoporous-Shell Nanocrystals for Efficient Photocatalytic H ₂ Evolution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8356 ~ 8363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b03826	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawawaki Tokuhisa, Nakagawa Tatsuo, Sakamoto Masanori, Teranishi Toshiharu	4. 巻 141
2. 論文標題 Carrier-Selective Blocking Layer Synergistically Improves the Plasmonic Enhancement Effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8402 ~ 8406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Vequizo Junie J. M., Ranasinghe C. S. Kumara, Yamakata Akira, Nagai Takuro, Kimoto Koji, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Teranishi Toshiharu	4. 巻 141
2. 論文標題 Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2446 ~ 2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11544	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakamoto Masanori, Kawawaki Tokuhisa, Kimura Masato, Yoshinaga Taizo, Vequizo Junie Jhon M., Matsunaga Hironori, Ranasinghe Chandana Sampath Kumara, Yamakata Akira, Matsuzaki Hiroyuki, Furube Akihiro, Teranishi Toshiharu	4. 巻 10
2. 論文標題 Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-08226-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Matsunaga Hironori, Veqizo Junie Jhon M., Yamakata Akira, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Ota Wataru, Sato Tohru, Teranishi Toshiharu	4. 巻 9
2. 論文標題 Near infrared light induced plasmonic hot hole transfer at a nano-heterointerface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-04630-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinaga Taizo, Saruyama Masaki, Xiong Anke, Ham Yeilin, Kuang Yongbo, Niishiro Ryo, Akiyama Seiji, Sakamoto Masanori, Hisatomi Takashi, Domen Kazunari, Teranishi Toshiharu	4. 巻 10
2. 論文標題 Boosting photocatalytic overall water splitting by Co doping into Mn3O4 nanoparticles as oxygen evolution cocatalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 10420 ~ 10427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8nr00377g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saruyama Masaki, Kim Sunwon, Nishino Toshio, Sakamoto Masanori, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Akiyama Seiji, Yamada Taro, Domen Kazunari, Teranishi Toshiharu	4. 巻 9
2. 論文標題 Phase-segregated NiPx@FePyOz core@shell nanoparticles: ready-to-use nanocatalysts for electro- and photo-catalytic water oxidation through in situ activation by structural transformation and spontaneous ligand removal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4830 ~ 4836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc00420j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Hirokazu, Sakamoto Masanori, Teranishi Toshiharu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Quantum coherence of multiple excitons governs absorption cross-sections of PbS/CdS core/shell nanocrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-05698-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Ma Jun, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Nakagawa Tatsuo, Lai Mingwei, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Teranishi Toshiharu	4. 巻 9
2. 論文標題 Durian-Shaped CdS@ZnSe Core@Mesoporous-Shell Nanoparticles for Enhanced and Sustainable Photocatalytic Hydrogen Evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2212 ~ 2217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b00789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakamoto Masanori, Kawawaki Tokuhisa, Kimura Masato, Yoshinaga Taizo, Vequizo Junie Jhon M., Matsunaga Hironori, Ranasinghe Chandana Sampath Kumara, Yamakata Akira, Matsuzaki Hiroyuki, Furube Akihiro, Teranishi Toshiharu	4. 巻 10
2. 論文標題 Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-08226-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Vequizo Junie J. M., Ranasinghe C. S. Kumara, Yamakata Akira, Nagai Takuro, Kimoto Koji, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Teranishi Toshiharu	4. 巻 141
2. 論文標題 Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2446 ~ 2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11544	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 赤外光のエネルギー変換、信号変換が可能な無色透明材料の開発とデバイスへの応用
3. 学会等名 第20回 光通信技術展 (FOE2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion
3. 学会等名 The 2nd CSLT-CSJ Joint Symposium 2021 - Catalyst for Energy Conversion and Storage - (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Sakamoto
2. 発表標題 IR-light to Energy Conversion
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 世界最高効率で赤外光から水素を生成する光触媒の研究と、エネルギー社会への展開
3. 学会等名 川崎ナノテクノロジーセミナー-革新的ナノテクノロジー技術によるエネルギー社会の変革(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Sakamoto
2. 発表標題 Plasmonic p-n junction for infrared light to chemical energy conversion
3. 学会等名 神戸大 開拓プロジェクト 国際会議(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 Photo-induced Carrier Dynamics of Heterostructured Semiconductor Nanocrystals
3. 学会等名 ASNANO2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 Photo-induced Carrier Dynamics of Heterostructured Semiconductor Nanocrystals
3. 学会等名 IFAT2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 近赤外光に誘起されるプラズモニック熱ホール移 動
3. 学会等名 光化学討論会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本 雅典
2. 発表標題 ポルフィリン保護金属クラスターの光学応答における分子配向依存性
3. 学会等名 日本化学会 春季年会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Masanori Sakamoto (chaptor執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 593
3. 書名 Photosynthetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 赤外線センシングデバイス及びそれに用いる抵抗可変膜	発明者 坂本 雅典	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/15365	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 導電膜、分散膜とこれらの製造方法及び導電膜を含むデバイス	発明者 坂本 雅典	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/038907	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

坂本 インキュベーションプロジェクト https://www.infrared-energy.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	田中 晃二 (Koji Tanaka) (00029274)	京都大学・高等研究院・特任教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小林 克彰 (Katsuaki Kobayashi) (30433874)	大阪市立大学・大学院理学研究科・特任講師 (24402)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関