

京都大学化学研究所などの研究グループは、世界最高効率での赤外光のエネルギー変換に成功した。太陽光の46%を占める赤外線だが、現状では産業向けエネルギー源にはほとんど利用されていない。本研究成果の応用により、燃料となる水素をつくり出すことや窓ガラスなどを利用した太陽光発電に適用することができれば、安価で環境に優しいエネルギーとして期待できる。

企業名	京都大学化学研究所		
主力事業	—		
所在地	〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄		
TEL	0774-38-3344	URL	https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/190226/
資本金	—	従業員数	—

【本技術の概要】

京都大学化学研究所・坂本雅典准教授、寺西利治同教授、廉孜超・日本学術振興会特別研究員、豊田工業大学・山方啓准教授、関西学院大学・玉井尚登教授、立命館大学・小林洋一准教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構・木本浩司主席研究員、長井拓郎同主幹エンジニアらの研究グループは、波長 1,100nm（ナノメートル：ナノは10億分の1）の光における外部量子効率 3.8%という世界最高の効率で赤外光から水素を生成できる光触媒の開発に成功した。

地表に到達する太陽光は波長の長さにより紫外線、可視光、赤外線で構成される。太陽光の半分を占める可視光は、植物の光合成や太陽光発電に利用されている。一方、46%を占める赤外光はエネルギーが低いことからエネルギー源として活用する研究がほとんど進んでいなかった。本研究は、紫外から赤外域まで幅広い波長で制御することができ、高効率で赤外光をエネルギーに変換する局在表面プラズモン共鳴（LSPR：Localized Surface Plasmon Resonance）^(注1)を利用した光誘起電荷分離機能^(注2)に注目し、赤外域にLSPRバンドを示す硫化銅(Cu₇S₄)ナノ粒子と硫化カドミウムナノ粒子を連結させた構造をもったナノ粒子（ヘテロ構造ナノ粒子）を合成した。このナノ粒子で、水素生成における光触媒活性を見出した。

（注1）入射光によって誘導される材料中の電子の集団振動を表面プラズモン共鳴といい、ナノメートルサイズの構造における表面プラズモン共鳴を局在表面プラズモン共鳴と呼ぶ。

（注2）金ナノ粒子と酸化チタンなどのLSPR材料と、半導体などの接合界面において光照射を行うと、LSPRの励起に伴ってLSPR材料中に形成された熱キャリアが半導体に注入される現象。

【本技術の成果】

(1) 赤外光で世界最高効率 3.8%を達成

LSPRは、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、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できると考え、赤外域にLSPRを示すCu₇S₄（硫化銅）ナノ粒子と硫化カドミウムナノ粒子を連結させたヘテロ構造ナノ粒子を合成し、その水素生成光触媒活性を評価した。この結果、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が、波長 1,100nmでの外部量

子効率 3.8%という世界最高の効率で赤外光から水素を生成できる光触媒であることを発見した。また、この赤外応答光触媒を利用することで、地表に到達する太陽光の最大波長である 2,500nm の光を用いて水素を生成することにも成功した（図1、表1）。

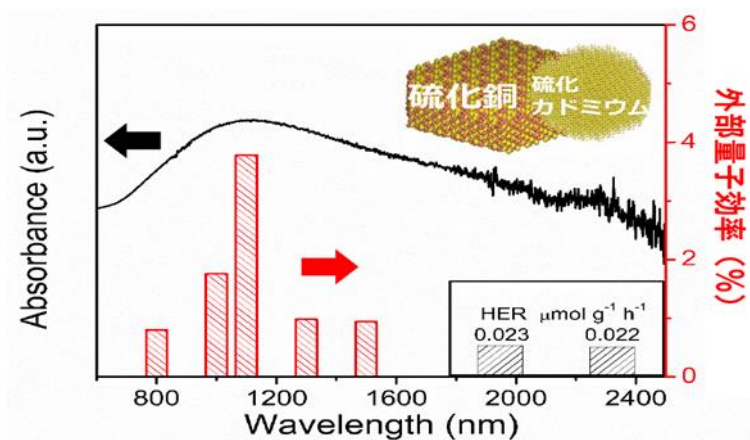


図1. 本研究で合成した硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子のイメージ図と赤外応答光触媒活性

表1. 現在までに報告された赤外応答光水素生成触媒の性能比較

サンプル	外部量子効率 (%)	参考文献
硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子 (白金担持)	3.8% at 1100 nm	本研究
W ₁₈ O ₄₉ /g-C ₃ N ₄ ヘテロ構造 (白金担持)	0.016% at 800 nm	<i>Adv. Mat.</i> 29 , 1606688 (2017)
白金担持金ナノロッド	0.3% at 800 nm	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 136 , 6870 (2014)
金ナノロッド修飾 La ₂ Ti ₂ O ₇	1.4% at 920 nm	<i>ACS Catalysis</i> 8 , 122 (2018)

(2) ヘテロナノ構造のナノ粒子の合成

硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子は、京都大学化学研究所・精密無機合成研究室において開発した方法に基づいて合成した硫化銅ナノ粒子を種結晶として合成した（図2）。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。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（図3）。

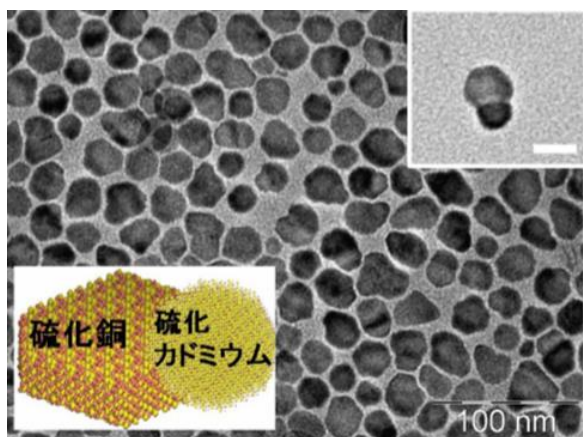


図2. 硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

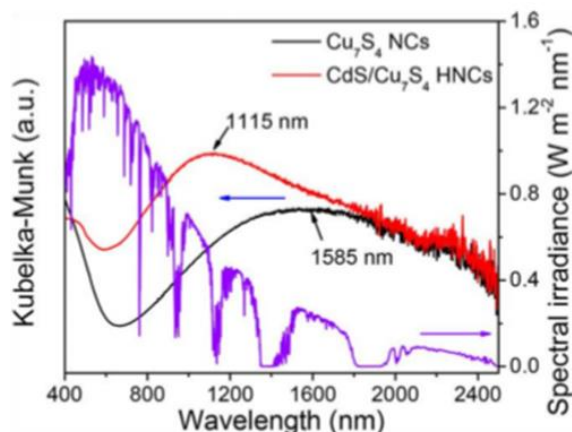


図3. 太陽光スペクトル(紫線)、硫化銅ナノ粒子(黒線) および硫化カドミウム/硫化銅ヘテロ構造ナノ粒子(赤線)の拡散反射スペクト

(3) 赤外光の高効率変換のメカニズム

1,200nm 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。また、およそ 273 マイクロ秒という長い電荷分離が観測された。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らなかった。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、この機構の発見は赤外域の光を用いた光エネルギー変換材料、たとえば赤外応答光触媒や赤外光電変換材料といった新しい材料の開発につながる事が期待される。

専門家による目利きコメント

全太陽エネルギーのおよそ半分を占める赤外域の太陽光の有効利用法の開発は、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開発に相当すると期待される。将来、燃料としての水素の製造に加え、太陽光発電への応用では、材料が透明であることから、電力消費の多い都市部のビルの窓ガラスに利用することなどで、電力の自給自足の実現も視野に入る。

お問い合わせ

京都大学化学研究所
坂本雅典（准教授）
TEL/FAX : 0774-38-3121
E-mail : sakamoto@scl.kyoto-u.ac.jp