

研究報告書

「フトン・アップコンバージョン分子技術の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 楊井 伸浩

1. 研究のねらい

フトン・アップコンバージョンは長波長の低エネルギー光を短波長の高エネルギー光に変換する現象であり、これまで利用できず無駄になっていたバンドギャップ以下の低エネルギー光を活用可能にすることで、太陽電池や光触媒などの太陽光利用デバイスの効率を飛躍的に向上させるとして期待されている。また、生体透過性の高い近赤外光を照射し、生体内で可視光へとアップコンバージョンすることにより、生体内でのイメージングや治療のための光源として利用できる。すなわち、優れたアップコンバージョン技術はエネルギーからバイオまで、幅広い分野において欠かせない基盤技術となりうる。

太陽光のような弱い光をアップコンバージョンに利用するには、分子の三重項—三重項消滅 (TTA) を用いる機構が最も有力であるが、社会実装への道のりには2つの大きな根本的課題が存在した。1つ目は、これまでの TTA アップコンバージョンは分子拡散を利用するため、揮発性の有機溶媒を使用する、固体中では分子拡散が制限される、酸素を完全に除いて消光を抑える必要がある、という問題があった。2つ目は波長域の問題であり、近赤外光を可視光にアップコンバージョンすることが応用上非常に重要であるが、適切な色素分子が存在せず成功例はほぼ皆無であった。

そこで本研究では、アップコンバージョンの社会実装に向けた最も根幹的な課題を解決する「アップコンバージョン分子技術」の創出に挑戦した。具体的には、これまでの分子拡散に基づく方法ではなく、分子集合体中におけるエネルギーマイグレーションに基づく方法を開発することで、揮発性溶媒を不要とし、固体中でも速い三重項拡散を可能にし、また酸素バリア能をもたせることで、1つ目の課題を一挙に解決することを目指した。更に2つ目の波長の問題に関しては、三重項増感剤の系間交差によるエネルギーロスが問題の根源であるという気づきのもと、エネルギーロスを極限まで小さくする、または系間交差をそもそも経ない新しいメカニズムを開発することで、この問題の解決を試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

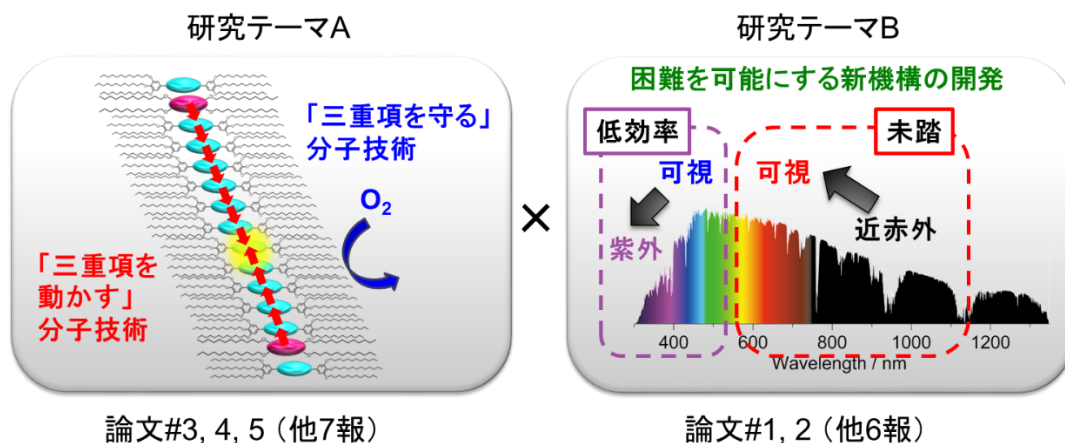
フトン・アップコンバージョンがエネルギー、バイオ分野の問題解決に資するためには解決すべき基礎的な課題が複数あり、それらを以下の2つのテーマに大別して検討を行った。

研究テーマ A: これまでの分子拡散に基づくアップコンバージョンでは、有機溶媒を使用する必要がある、励起三重項が酸素により消光されてしまう、という問題があった。これらの問題を一挙に解決するため、エネルギーマイグレーションに基づくアップコンバージョン系を開発した。アクセプター部位を密に集合化させることにより、効果的に「三重項を動かす」分子技術の構築を行った。更に、密な分子集合体の形成、又は分子集合体を別のマトリックス中

に分散させることで、酸素分子による消光から集合体中に発生した「三重項を守る」分子技術の開発を行った。例えば、水中において密な分子集合体を形成することにより溶存酸素の消光を防ぎ、空気中においても安定なアップコンバージョン発光を得ることに成功した。

研究テーマ B: TTA アップコンバージョンを太陽電池の高効率化やバイオイメージング、光線力学療法に用いるには、近赤外光を可視光に変換することが必須となる。しかし、これまでほとんど成功例は無かった。その原因が三重項増感剤の系間交差におけるエネルギーロスにあると気づき、系間交差を経ない、基底状態 S_0 から励起三重項状態 T_1 への光吸収 ($S-T$ 吸収) を利用するメカニズムを開発し、900 nm を超える近赤外光を可視光へと変換する分子系の開発に初めて成功した。更には系間交差によるエネルギーロスが非常に小さい熱活性化型遅延蛍光 (TADF) を示す分子を増感剤として用い、光触媒の高効率化に資する可視光から紫外光への高効率アップコンバージョンを達成した。

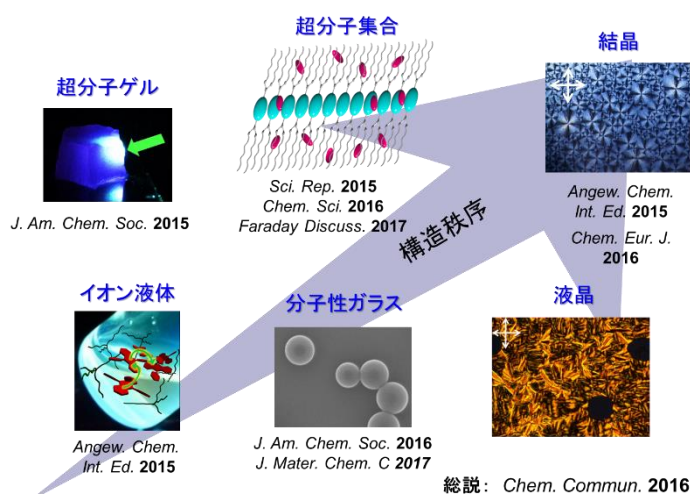
以上の成果を論文 18 報、特許 2 件として報告した。中でも、研究テーマ A と B はどちらもフォトン・アップコンバージョンの新たな分野を開拓したものであり、それぞれを総説として報告した(論文#1, 4)。



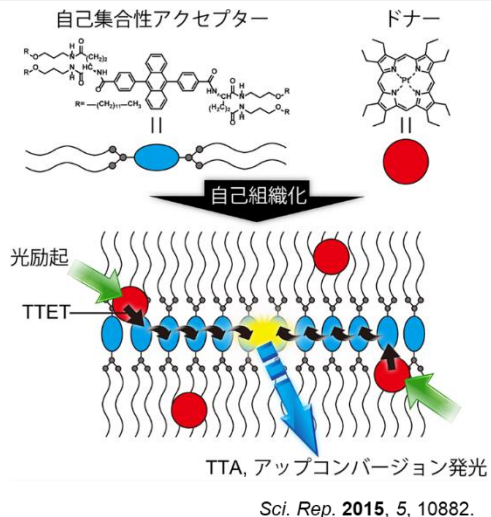
(2) 詳細

研究テーマ A 「分子集合中で三重項を動かし、守る分子技術の開発」

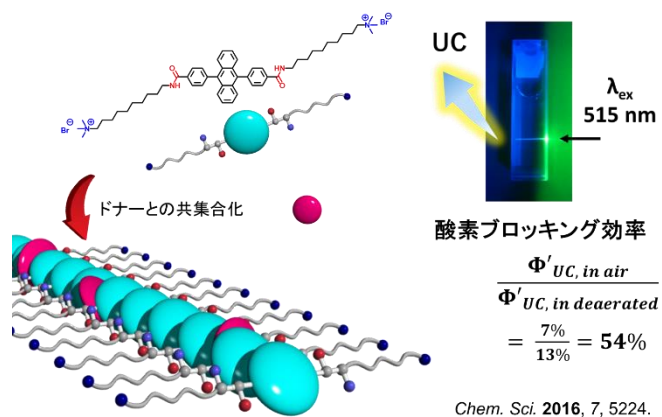
これまでの分子拡散に基づくアップコンバージョンの問題点を一挙に解決するため、密な分子集合体中におけるエネルギーマイグレーションに基づくアップコンバージョンという新しいコンセプトを提唱してきた。このコンセプトに基づき、アップコンバージョンを示すイオン液体、超分子ゲル、超分子集合、分子性ガラス、液晶として初めての例を報告した。



超分子集合化するアクセプターとして、複数のアミド基とアルキル鎖を導入したジフェニルアントラセン誘導体を合成した。アミド基は水素結合ネットワークの形成により分子集合構造を安定化させるため、またアルキル鎖はアクセプター分子集合体を有機溶媒に安定に分散させるために導入した。このアクセプター分子集合体中にドナー分子が取り込まれ、フォトン・アップコンバージョンを示すことが分かった。そのアップコンバージョン量子収率は 30%と極めて高く、また太陽光程度の比較的低い励起光強度でアップコンバージョン過程を最適化することに成功した。また、溶媒をゲル化した状態や、溶媒が存在しない固体状態においても、空气中で明確なアップコンバージョン発光が観測された。すなわち、アップコンバージョンを示す様々なソフトマテリアルの創出に有用な発展性の高い手法を開発できた。

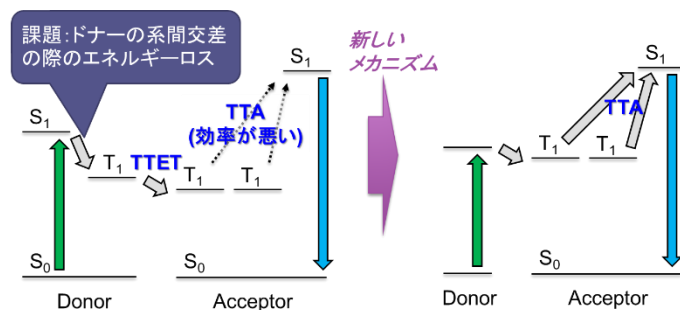


超分子系アップコンバージョンの概念を一般化し、水中におけるアップコンバージョンを達成した。アクセプターにアミド基を介してアルキル鎖とアンモニウム塩を修飾したところ、水中で 100 nm 程度のサイズのナノ集合体を形成した。ドナーをこのナノ構造体中に共集合化したところ、水中において明確なアップコンバージョン発光を得ることが出来た。アクセプター周りに水素結合ネットワークを発達させることで、溶存酸素が共存する条件においても約半分のアップコンバージョン効率が保たれることが分かり、アップコンバージョンの光触媒やバイオ応用への応用展開に繋がる基盤技術を得ることに成功した。



研究テーマ B 「困難な波長変換を可能にする新機構の開発」

近赤外光から可視光へのアップコンバージョンは太陽電池やバイオ応用に必須であるが、特に 800 nm を超える近赤外光の利用はほぼ成功例が無かった。その問題点がドナーの系間交差によるエネルギーロスであること

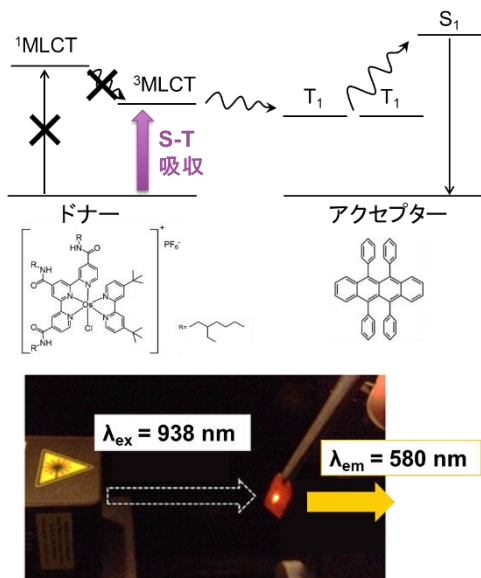


- 1: S-T吸収 (J. Am. Chem. Soc., 2016, J. Mater. Chem. C. 2017)
- 2: 半導体ナノ粒子 (Chem.-Eur. J. 2016, Chem. Commun. 2017)
- 3: TADF分子 (J. Mater. Chem. C. 2016)

総説: Acc. Chem. Res., 2017

に気づいた。そこで、そもそも系間交差を経ない S-T 吸収、および系間交差によるエネルギーロスが非常に小さい半導体ナノ粒子や TADF 分子を三重項増感に利用した新しいメカニズムの開発を行った。

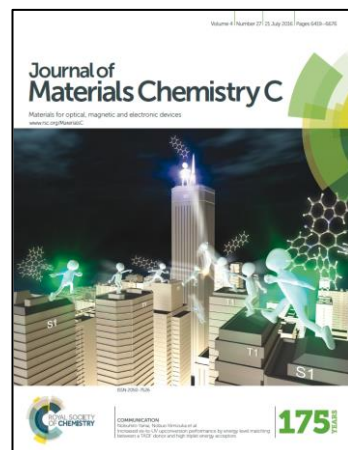
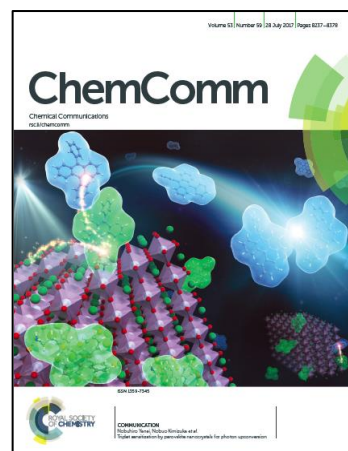
S-T 吸収を利用すれば、系間交差を経ずに直接三重項状態を形成できると着想した。分岐アルキル鎖を修飾したドナー Os 錯体を合成し、アクセプターとしてルブレンと組み合わせた。脱気溶液中で波長 938 nm の近赤外光を照射したところ、570 nm 付近に UC 発光を観測でき、900 nm を超える近赤外光をアップコンバージョンできる初めての分子系となった。しかし、ドナー三重項の寿命が短くアップコンバージョン効率が非常に低かった。そこでルブレンのナノ粒子中にドナー分子を均一に分散させ、そのナノ粒子を酸素バリア能の高いポリビニルアルコール中に分散させたところ、得られた固体フィルムは 3.1% という高い UC 量子収率を示し、溶液系よりも遥かに優れた性能を示した。これは固体中において隣接するドナーからアクセプターへのエネルギー移動が効率的に行われたためであり、分子集積系の利点が顕著に反映された結果である。



J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 8702.

量子ドットやペロブスカイトナノ粒子といった半導体ナノ粒子の発光のストークスシフトは小さいので、大きなアンチストークスを持った UC 発光が期待できる。また、半導体ナノ粒子のサイズを変えることで吸収・発光波長がチューニングできるので、近赤外光を含めた様々な励起波長に対応できる。そこで実際にコア/シェル型 CdSe/ZnS ナノ粒子や3次元ペロブスカイトナノ粒子 CsPbBr_xI_{3-x} にアクセプター分子を修飾したところ、半導体ナノ粒子からアクセプターへのエネルギー移動を確認できた。更に系中にフリーのアクセプターを共存させたところ、低励起光強度においてアップコンバージョン発光を得ることに成功した。

系間交差のエネルギーロスが非常に小さい材料として TADF 分子である 4CzIPN をドナーとして用い、高い S₁, T₁ 準位を有するアクセプターとしてターフェニルを組み合わせたところ、これまでで最も高いエネルギーを有するアップコンバージョン発光が紫外域に観測され、その量子収率は 2%程度と比較的高いものであった。特筆すべきことに、TADF 分子の小さなエネルギーロスを反映し、0.83 eV という大きなアンチストークスシフトを持つ可視—紫外 UC を達成した。



3. 今後の展開

研究テーマ A においては空気中、又は水中においてアップコンバージョンを発現するためのコンセプトを、研究テーマ B においてはこれまで困難であった高効率な近赤外光から可視光へ、および可視光から紫外光へのアップコンバージョンを実現するためのコンセプトを実証できた。すなわち、太陽電池や光触媒などの太陽光エネルギー利用デバイスへの応用や、バイオイメージングや光線力学療法などのバイオ応用への道筋が拓けた。今後はより低励起光強度において高効率なアップコンバージョンを達成するための基礎的な研究を続けると同時に、他分野の研究者や企業との共同研究により実際の応用についても検討を行っていく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

「エネルギーマイグレーションに基づくアップコンバージョン」「これまで困難であった波長変換」という目的はほぼ予定通り達成でき、論文投稿やプレスリリースに加え、それぞれ新しいコンセプトとして総説に纏めることができた。研究実施体制および研究費については不足なく、適切に執行でき、成果に繋がったと考えている。また、Science for Society プログラムや新化学技術推進協会(JACI)との交流会、新技術説明会などを通じて企業研究者との交流を多く持ち、社会実装までの道のりを確認しながら研究を遂行できたことは非常に意義深いと同時に、今後の産学連携に繋がるものと考えている。また個人としても招待講演が増え、昇進のきっかけとなった。本さがけ研究を通じ、「アップコンバージョン分子技術」を光がかかわる広範な分野において欠かせない基盤技術とするための礎を築くことができたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究者は、分子材料の強みを活かし、フォトン・アップコンバージョンというエネルギー分野やバイオ分野において共通基盤性の高い機能の発現を行った。「分子集合中で三重項を動かし、守る分子技術の開発」に関しては分子の集合構造を巧みに制御することで酸素による消光を防ぎながら、エネルギーマイグレーションに基づく効率的なアップコンバージョンを達成した。「困難な波長変換を可能にする新機構の開発」においては系間交差のエネルギー損失を回避する新しい戦略に基づき、これまで効率の低かった可視光から紫外光へのアップコンバージョンを高効率化し、更には非常に困難とされていた近赤外から可視光へのアップコンバージョンを実現した。これらは分子構造と集合構造の設計、制御をもとに、アップコンバージョンという明確に設定した機能を創出するという、本さがけ領域の趣旨に良く合致した研究を提案し、着実にその提案に沿った成果を上げたものであり、高く評価できる。また、SciFoS(Science for Society)活動プロジェクトに参加すると共に、新化学技術推進協会(JACI)との交流会や新技術説明会などへの参加を通じて実用化に向けた研究を着実に展開している。本さがけ研究の成果が認められ、国内外における招待講演が増え、また昇進のきっかけとなり、研究者としての飛躍に繋がった。今後も基礎から応用までの流れを意識し、エネルギー、バイオといった多様な分野に貢献するフォトン・アップコンバージョン分子技術となるよう研究を進めて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. “New Triplet Sensitization Routes for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-to-Triplet Absorption”
Nobuhiro Yanai,* and Nobuo Kimizuka*
Acc. Chem. Res. **2017**, *50*, 2487–2495.
2. “Near Infrared-to-Visible Photon Upconversion Sensitized by a Metal Complex with Spin-Forbidden yet Strong S_0 - T_1 Absorption”
Shogo Amemori, Yoichi Sasaki, **Nobuhiro Yanai,*** and Nobuo Kimizuka*
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 8702–8705.
3. “Triplet Energy Migration-based Photon Upconversion by Amphiphilic Molecular Assemblies in Aerated Water”
Hironori Kouno, Taku Ogawa, Shogo Amemori, Prasenjit Mahato, **Nobuhiro Yanai,*** and Nobuo Kimizuka*
Chem. Sci. **2016**, *7*, 5224–5229.
4. “Recent Emergence of Photon Upconversion based on Triplet Energy Migration in Molecular Assemblies”
Nobuhiro Yanai,* and Nobuo Kimizuka*
Chem. Commun. **2016**, *52*, 5354–5370. (**Invited Review, Journal Cover に採用**)
5. “Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems”
Taku Ogawa, **Nobuhiro Yanai,*** Angelo Monguzzi, and Nobuo Kimizuka*
Sci. Rep. **2015**, *5*, 10882. (**TV 放映:NHK 福岡のニュース, 新聞掲載:日経産業新聞**)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. “Photon upconversion toward enhancing renewable energy productions”
The 9th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE2017), 2017 年 10 月 25–27 日,
KAIST
2. “PHOTON UPCONVERSION IN MOLECULAR ASSEMBLIES”
11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017 年 10 月 7–9 日,
名古屋大学
3. “Photon Upconversion: Current Status and Future Challenges”
The Seventh Chemical Sciences and Society Summit (CS3), 2017 年 9 月 7 日, Dalian
4. “Photon upconverting molecular assemblies”

- Japan-Taiwan Joint Seminar on Energy and Environment for Young Chemists, 2016 年 6 月 24 日, National Sun Yet-Sen University
5. “Photon Upconversion by Triplet Energy Migration in Molecular Assemblies”
Seminar at Cavendish laboratory, 2015 年 10 月 5 日, University of Cambridge

受賞

1. 高分子研究奨励賞 (2016 年 5 月)
2. Poster Award, GSC-7 and the 4th JACS/GSC Symposium (2015 年 7 月)