

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：38005

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02020

研究課題名（和文）光誘起電荷分離効率化による高効率有機蓄光システムの実現

研究課題名（英文）Highly Efficient Organic Long-persistent Luminescent System by Improving Photo-Induced Charge Separation process

研究代表者

嘉部 量太（Kabe, Ryota）

沖縄科学技術大学院大学・有機光エレクトロニクスユニット・准教授

研究者番号：00726490

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：有機蓄光材料は光エネルギーを電荷として蓄積し、その再結合によって長時間発光する材料である。有機蓄光材料に蓄積できる電荷量は無機材料に比べて低く、改善が求められる。本研究では、有機材料の電荷分離状態を安定化するために、電荷トラップ機構を導入した結果、蓄光効率を大幅に向上させた。また、酸素への電子移動を抑制することで大気下でも駆動する有機蓄光システムを実現した。高分子化することで、材料を混合することなく安定な蓄光を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄光材料は非常誘導灯などに実用化されている材料であるが、高性能な材料はレアメタルを必要とする。本研究の有機蓄光システムはレアメタルなどを一切必要とせず、高分子材料を塗布するだけで蓄光発光を得ることが可能となる。本研究の成果により有機蓄光を大気下でも取り出すことが可能となり、また近赤外発光も実現した。この成果は将来的な有機蓄光の実用化やバイオイメージング用途への応用につながる。

研究成果の概要（英文）：Organic long-persistent luminescence (LPL) materials are capable of storing light energy as charges, which then recombine to emit light over an extended period. However, the amount of charge that can be stored in organic materials is lower compared to inorganic materials, necessitating improvements. In this study, we introduced a charge trapping mechanism to stabilize the charge-separated state in organic materials, resulting in a significant enhancement of LPL efficiency. Additionally, by suppressing electron transfer to oxygen, we successfully developed an organic LPL system that works under air. Through polymerization, we achieved stable LPL without the need to mix different materials.

研究分野：光化学

キーワード：蓄光 電荷分離 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

蓄光材料は光エネルギーを蓄積し長時間の発光を示すため、非常誘導灯や時計文字盤などに実用化されている。既存の蓄光材料は全て無機材料で構成されており、発光特性・耐久性に優れる一方で、高性能蓄光材料にはレアメタルを必要とすること、高温焼成プロセスを必要とすること、結晶性固体のため応用には粉碎、溶媒やポリマー媒体への分散といった工程を必要とする。

一方、我々は有機半導体デバイスの原理をもとに、光誘起電荷分離状態を利用した有機蓄光システム 2017 年に実現した。光エネルギーを一旦電荷に変換し、その再結合によって発光に至るメカニズムは、一般的な有機物の長寿命りん光とは異なり、無機蓄光材料の発光メカニズムに類似している。その結果、室温で1時間を超える発光を実現した。有機蓄光が光誘起電荷分離・電荷蓄積・電荷再結合発光のプロセスを経て発光に至ること、電荷蓄積過程は電荷トラップ材料を添加すること大幅に効率化できることを見出した。一方で、発光強度と時間は実用化されている無機蓄光の1/100程度に留まっている。また、有機材料中に電荷としてエネルギーを蓄積するため、酸素などへの電子移動によって容易に失活してしまう。

2. 研究の目的

有機蓄光の効率を向上し、実用レベルの有機蓄光システムを実現するために、光誘起電荷分離過程の効率化を本研究の目的とした。電荷分離状態ではラジカルカチオンとラジカルアニオンが形成される。このラジカルカチオンとラジカルアニオンの間にはクーロン相互作用が働くためすぐに再結合してしまう。そこでカチオン性アクセプターまたはアニオン性ドナーを利用すれば、電荷分離状態は中性ラジカルとなり、クーロン相互作用の低減が期待できると考えた。

また、酸素への電子移動低減による大気下駆動の実現も大きな目標とした。大気に安定な有機半導体トランジスタの分子設計を参考に、酸素の酸化還元電位よりも低い電子準位を有する材料を選択し、有機蓄光システムを構築した。

3. 研究の方法

酸化還元不安定なイオン性フォトレドックス触媒および有機半導体性ホスト材料について、電気化学測定および分光測定から HOMO および LUMO 準位を評価した。電子ドナー・アクセプター界面における光誘起電荷分離が可能となるように、HOMO と LUMO 準位の組み合わせを選択し、混合膜を作成した。混合膜について、蓄光特性および電荷分離特性を過渡分光測定、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて評価した。また、電荷蓄積挙動について、熱ルミネッセンスを利用して評価した。酸素による電荷蓄積挙動を解析するために、窒素下および大気下での発光特性を評価した。

4. 研究成果

(1) フォトレドックス触媒材料を利用した大気下で駆動する有機蓄光システムの実現

フォトレドックス触媒材料は光励起状態で強い酸化力または還元力を持ち、かつ酸化還元不安定である。またイオン性材料も数多く報告されている。そこでカチオン性の光触媒として TPP⁺に着目した (図 1)。この分子は HOMO -6.8 eV、LUMO -4.0 eV であり、強力な電子アクセプターとみなすことができる。そこで、TPP⁺と電荷移動が可能となるような HOMO および LUMO 準位を有する有機半導体材料 TPBi を選択し、TPP⁺を 1 mol% ドープした。この場合、TPP⁺の光励起によって電子ドナーホスト TPBi の HOMO から TPP⁺の HOMO への電荷移動 (CT) を経由した電荷分離 (CS) が生じ、TPP ラジカルと TPBi ラジカルカチオンが形成される。TPBi の HOMO 準位を拡散した電子は、再び界面に戻り再結合することで、TPP⁺と TPBi の分子間 CT 励起状態が形成され、発光に至る。蓄積電荷の再結合過程はホスト材料に内在するトラップ準位からの脱トラップ過程に依存し、発光減衰挙動はべき乗則に従う。

TPP⁺/TPBi システムでは分子間 CT に相当する 600 nm 付近にピークをもつ幅広い発光が得られ、この発光は光照射後 1 時間以上観測された。一方、ホスト材料の内在的なトラップではトラップ準位が浅く、電荷を十分に保持できないため、ホールトラップ材料として TCTA を 1 mol% 添加した。TCTA の HOMO は -5.3 eV であり、TPBi の HOMO -6.0 eV に比べて 0.7 eV のギャップがある。この結果、TPP⁺/TPBi で電荷分離した後、TCTA の HOMO から TPBi の HOMO への電荷分離が生じ、TPP ラジカルと TCTA ラジカルカチオンが形成される。0.7 eV の熱活性化エネルギーがあるため、TPP/TPBi/TCTA システムでは電荷を安定に保持可能である。一方、TCTA の HOMO-LUMO ギャップは 3.4 eV と TPP⁺/TPBi の分子間 CT よりも大きいため、発光過程には関与しない。このため、TPP/TPBi/TCTA システムは TPP/TPBi と全く同一の発光スペクトルを有するが、その発光持続時間は 7 倍以上向上することが確認された。

電荷分離状態の生成は光照射後の吸収スペクトルからも確認した。混合膜に光照射を行い、電荷が蓄積した状態で吸収スペクトルを測定すると、電荷分離状態に由来する吸収スペクトルが近赤外領域に観測される。分光電気化学測定によるラジカルカチオンの吸収スペクトルと比較した結果、TPP/TPBi/TCTA システムでは TCTA のラジカルカチオンに相応する吸収が観測され、段階的な電子移動が確認された。

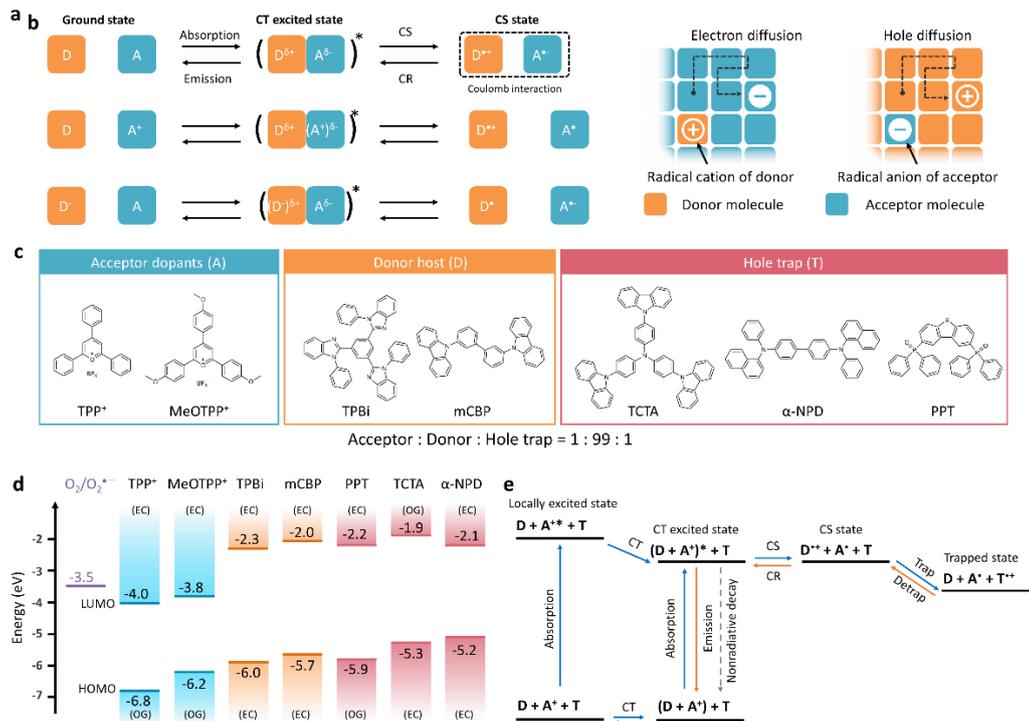


図 1. (a) 電子ドナーとアクセプターの光誘起電荷分離過程とその相互作用。(b) 電子拡散機構とホール拡散機構。(c) 電子ドナー、アクセプター、電荷トラップ材料の構造。(d) 各材料の HOMO、LUMO 準位と酸素分子の酸化還元電位。(e) 発光メカニズム。

TPP/TPBi/TCTA システムでは、電子ドナー材料をホストとして利用するため、これまでの電子アクセプターがホストであり電子が拡散する機構とは異なり、ホールが拡散する。この場合、電子拡散機構に比べて酸素の酸化還元準位よりも低い電子準位を選択することが容易である。実際に電子移動に関与する最も高い準位は TPP の LUMO -4.0 eV であり、酸素の酸化還元準位 -3.5 eV よりも低い。この結果、酸素への電子移動を抑制可能である。実際に、この TPP/TPBi/TCTA システムに大気下で光照射を行った結果、蓄光が観測された (図 2)。電子拡散機構では酸素によって完全に消光するため、ホール拡散機構によって酸素への電子移動低減が確認された。一方で、蓄光の発光強度は窒素下に比べて半分以下であった。これは酸素へのエネルギー移動に起因すると考えられる。電荷再結合過程では、有機 EL と同様に一重項励起子と三重項励起子が 1:3 の割合で形成される。酸素分子は基底三重項であるため、三重項消光材として機能することがよく知られており、有機蓄光でも同様の酸素へのエネルギー移動が生じる。つまり酸素への電子移動は低減可能であるが、エネルギー移動については抑制が容易ではないことが確認された。一方、固体状態では水分子の拡散は遅いため、酸素および水が存在する環境でも蓄光が確認された。この結果は将来的なバイオイメージング用途への応用が期待される。

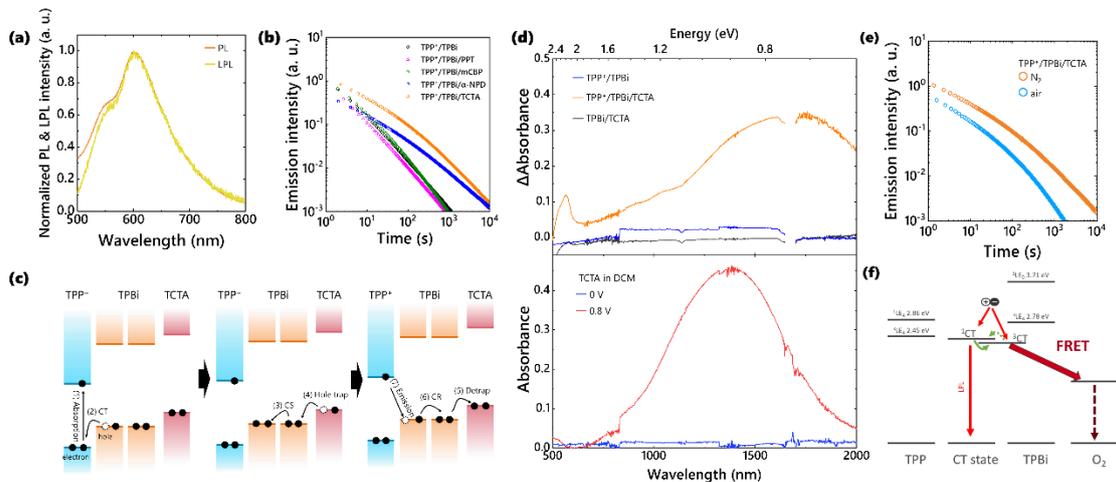


図 2 (a) 発光及び蓄光スペクトル。(b) 発光減衰挙動。(c) 発光メカニズム。(d) 光照射後の吸収スペクトルおよび TCTA ラジカルカチオンの吸収スペクトル。(e) 窒素下および酸素下での発光減衰挙動。(f) 酸素へのエネルギー移動による失活プロセス。

(2) ドナー・アクセプター共重合ポリマーによる有機蓄光システム

カチオン性アクセプターTPP⁺とドナーホスト材料によって大気下で機能する有機蓄光が実現したが、イオン性材料を中性の有機半導体にドーピングしているため、相溶性やプロセス性が低く、相分離を生じやすい。また低分子材料は柔軟性が乏しく自立膜を形成することが困難である。

そこで、カチオン性アクセプターユニットとドナー性ユニットを有する共重合ポリマーを開発した。アクセプターユニットとドナーユニットの混合比を 1:99 とし、非共有結合で連結することで、分子間ではなくポリマー内での光有機電荷分離が期待される。

蓄光を示す低分子混合系 MeO-TPP⁺と mCBP を参考にアクセプターモノマーとドナーモノマーを設計し、混合比を変えて共重合した (図 3)。得られたポリマーについて、発光スペクトル・発光減衰挙動およびラジカル吸収、ESR 測定を行った。このコポリマーは固体状態で 700 nm 付近に CT 発光に由来するブロードな発光を持つ。この発光は励起光照射後長時間継続し、低分子系と同様に、アクセプターユニットの組成比が 1%程度の濃度で良好な蓄光特性が観測された。電荷分離状態の形成は光照射後の吸収スペクトルおよび ESR 測定から確認された。

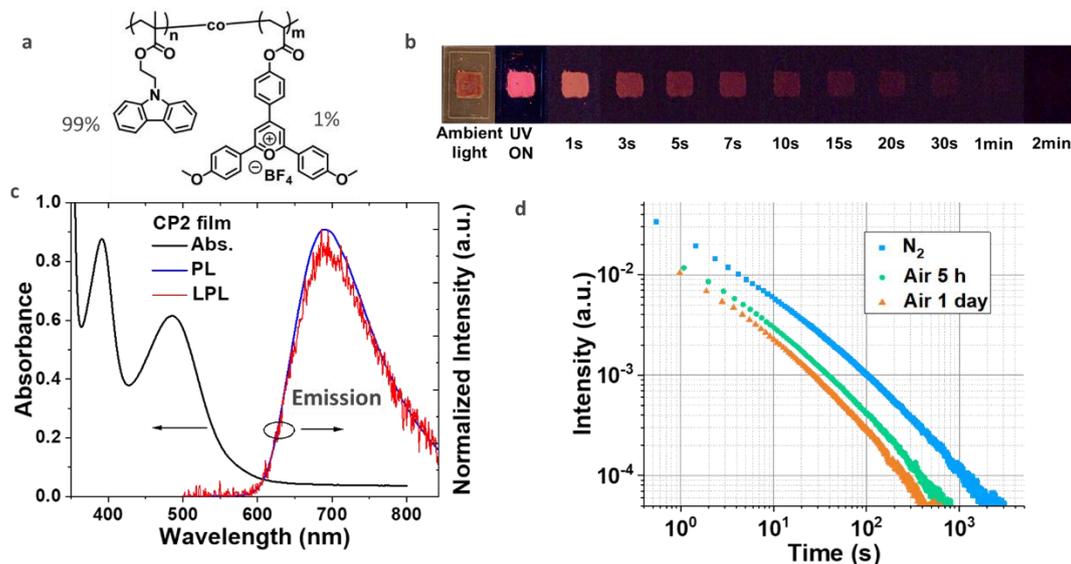


図 3 (a) コポリマーの分子構造。(b) 発光の様子。(c) コポリマーフィルムの吸収と発光スペクトル。(d) 窒素下および大気下での発光減衰挙動。

さらなる蓄光特性改善のために、添加ドーパントとして DCM2 または IR780 を少量添加した (図 4)。どちらの材料も HOMO 準位がポリマーの HOMO よりも浅いためホールトラップとして機能する。一方で、HOMO-LUMO ギャップは DCM = 2.1 eV、IR780 = 1.5 eV であり、コポリマーの CT 発光 2.0 eV と比較すると、DCM は広く、IR780 は狭い。その結果、DCM の場合には発光色に変化せず蓄光の持続時間だけが向上した。一方 IR780 の場合には、電荷再結合後のフェルスター型エネルギー移動によって IR780 から蓄光が観測された。その発光は 900 nm にピークを持つことが確認された。

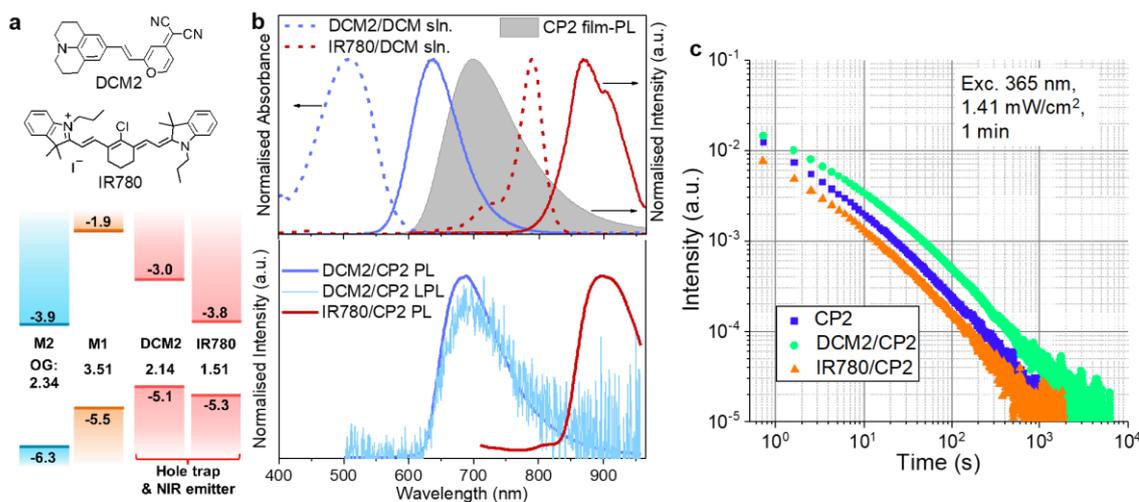


図 4 (a) ホールトラップの分子構造とエネルギー準位。(b) 吸収および発光スペクトル。(c) 発光減衰挙動。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jinnai Kazuya, Kabe Ryota, Lin Zesen, Adachi Chihaya	4. 巻 21
2. 論文標題 Organic long-persistent luminescence stimulated by visible light in p-type systems based on organic photoredox catalyst dopants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 338 ~ 344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-021-01150-9	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 Lin Zesen, Li Maosheng, Yoshioka Rengo, Oyama Ryoko, Kabe Ryota	4. 巻 63
2. 論文標題 Oxygen Tolerant Near Infrared Organic Long Persistent Luminescent Copolymers**	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202314500	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 該当する

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 21件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Organic semiconductors showing photoinduced carrier accumulation
3. 学会等名 OIST x UCSB mini symposium-"Materials of Tomorrow: Harnessing Responsiveness, Intelligence, and Sustainability" (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Persistent and stimulated luminescence based on charge transfer of organic molecules
3. 学会等名 The 104th CSJ Annual Meeting 2024 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Optoelectronic properties of stable organic charge carriers
3. 学会等名 OIST-Kyudai Joint Symposium series 1 : Bio-Inspired Wonders and Energy Innovations
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Stable organic charge carriers accumulated by photoexcitation
3. 学会等名 I2CNER Thrust Workshop: TOWARD CARBON NEUTRALITY ADVANCED ENERGY CONVERSION SYSTEMS THRUST (AECS) (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Stable charge carriers of organic semiconducting materials
3. 学会等名 Shanghai University Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 アモルファス有機半導体中の安定な電荷と光機能
3. 学会等名 第一回ナノエラストロニクスワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Stable charge carriers of organic semiconducting materials
3. 学会等名 OIST Seminars on organic and perovskite optoelectronics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機光エレクトロニクスユニット
3. 学会等名 esse-sense FORUM2023 OISTセッション/沖縄に集う先端研究のインパクトに会う
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Optical property of stable charge-separated states
3. 学会等名 RIKEN CEMS Topical Meeting (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 光誘起電荷分離を利用した有機蓄光システム
3. 学会等名 第 131 回本画像学会年次会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Stimulated luminescence from charge-separated states of organic materials
3. 学会等名 Q-PIT Symposium: Advanced Photochemistry and Molecular Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Persistent luminescence from stable charge-separated states
3. 学会等名 JST-OIST Joint Symposium on Circularly Polarized Luminescence and the Related Phenomena (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Persistent luminescence from stable photoinduced charge-separated state
3. 学会等名 SPIE Photonics Europe (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 電荷分離を利用した機能性発光材料
3. 学会等名 高分子学会 22-1有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 電荷分離を利用した有機光機能材料
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Unique optoelectronic properties of stable organic radical ion pairs
3. 学会等名 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Z. Lin, M. Li, R. Kabe
2. 発表標題 Near-infrared p-type organic long-persistent luminescence copolymer
3. 学会等名 The 5th International Symposium on Aggregation- Induced Emission
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Long-persistent luminescence from an exciplex-based organic light-emitting diode
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機材料における電荷蓄積とその光機能
3. 学会等名 分子研物質分子科学研究領域研究会「物質分子科学の研究展望」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 安定電荷分離状態からの刺激応答発光
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機材料中の電荷蓄積とその光機能
3. 学会等名 第13回動的エキシトン若手セミナー(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機材料の安定電荷分離状態とその光機能
3. 学会等名 応用物理学会フォトニクス分科会・フォトニクスワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Z. Lin, M. Li, R. Kabe
2. 発表標題 Near-infrared organic long-persistent luminescence from p-type co-polymer,
3. 学会等名 7th TADF workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Organic afterglow caused by stable charge carriers
3. 学会等名 OIST-KEIO SHOWCASE TALK Series 4
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 固体有機材料における電荷蓄積とその光機能
3. 学会等名 第70回 応用物理学会 春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 電荷分離状態を利用した光機能材料
3. 学会等名 第23回 “光” 機到来! Qコロキウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Persistent luminescence from stable charge-separated states
3. 学会等名 The 6th International TADF Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 安定電荷分離状態を利用した光機能材料
3. 学会等名 第97回高分子若手研究会(関西) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫻井 学, 嘉部 量太, 婦木 正明, LIN Zesen, 陣内 和哉, 小堀 康博, 安達 千波矢, 立川 貴士
2. 発表標題 有機材料を用いた輝尽発光システムの開発
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 電荷分離を利用した有機蓄光材料
3. 学会等名 強光子場科学研究懇談会 2020年度 第2回懇談会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------