

令和 3 年 4 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03183

研究課題名(和文) 熱的制御から実現する高効率な光アップコンバージョン有機分子膜の創製

研究課題名(英文) Creation of high efficiency photon upconversion organic film/materials achieved by controlling thermal factors

研究代表者

村上 陽一 (Yoichi, Murakami)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80526442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,030,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、エネルギーの低い光子群(長波長の光)をよりエネルギーの高い光子群(より短波長の光)に変換する光アップコンバージョン(UC)に関し、応用に適する固体形態(結晶、多結晶膜)のUC材料創製を追求した。本課題では熱的(=温度および熱力学変数に関する)因子の積極制御によって高効率かつ安定なUC有機固体の創出を目指した。その結果、目視で明確なUC光を発する有機固体の創製に至った。また、開発した試料の諸性質を計測から明らかにし、その安定性の理由を考察、理解するに至った。さらに、研究目的の根幹に関わるUC分子の光照射安定性の支配要因を液体試料に立ち戻って行い、その基礎メカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池などの様々な光エネルギー変換では、各材料に固有な「しきい値波長」より長波長側のスペクトル域は未利用で、これが変換効率を根本的に制限している。光アップコンバージョン(UC)によって現状未利用な長波長光を利用可能な短波長光に変換できる。UCは有機分子間のエネルギー移動を用いて行われ、固体系での追求が活発化している。しかし、材料創製では熱的因子の観点の考究が行われていなかった。本研究では熱的因子(温度、熱力学変数)を考慮して材料創製と特性説明を行ったことが学術的意義である。また、本課題での成果を基に国内大手民間企業との共同研究の開始に至り、産業界への技術シーズとなったことが社会的意義である。

研究成果の概要(英文)：This KAKENHI project pertains to the technology of photon upconversion (UC) that converts low energy photons (longer-wavelength lights) into higher energy photons (shorter-wavelength lights). In this project, creations of solid-form (crystals, poly-crystalline films) UC materials were pursued. Specifically, high-efficiency and stable organic solids was pursued by actively controlling thermal factors such as temperature and thermodynamic variables. Consequently, development of organic solids that emits clearly eye-recognizable UC photons were achieved. Furthermore, properties of the developed samples were elucidated by measurements and the mechanism of the sample stability was investigated and understood. Finally, the factors governing photo-stability of UC molecules against continuous photo-irradiation, which is a crucial issue related to the purpose of this research, were investigated with liquid UC samples and the fundamental governing mechanism have been successfully elucidated.

研究分野：分子熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 有機薄膜創製の分子熱工学 分子エネルギー工学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

人類の持続的な発展のためには、エネルギー資源の有効利用が重要課題となっている。地球に到達するエネルギーは太陽からの光エネルギーのみであり、現在埋蔵されている化石燃料も過去に地球に降り注いだ光エネルギーの蓄積である。光エネルギーは太陽電池や光触媒に対して作用を及ぼし、それぞれ、電子-正孔対形成および化学反応を通じ、我々が利用できるエネルギーである電力および燃料や糖などの有益物質を生成しうる。これらの光エネルギー変換では、いずれの場合においても、材料に固有な「しきい値エネルギー」よりも低エネルギーの光子群、すなわち（エネルギーと波長は反比例の関係になるので）「しきい値波長」より長波長側のスペクトル部分は利用することができず、これが光エネルギー変換の効率を制限する最も根本的な要因となっている。すなわち、しきい値波長より長波長側の光は、たとえ何ワットあっても利用することはできない。このような根本的制限の回避を行う技術の一つが、長波長の光を短波長の光に変換する「光アップコンバージョン（以下、UC）」である。

この UC は、有機分子間における励起三重項状態（= 分子の最高被占軌道と最低空軌道に電子が1つずつ互いにスピン平行に入った励起状態）の移動と合算を用いて行われる。これまでこの UC 研究は溶液系における試行が大半であったが、近年、応用において扱いやすい固体系の追求が活発化している。しかし固体系の UC 材料開発は発展途上の領域であり、これまでには有機化学者による用いる分子の工夫の観点からの報告が大半であり、「このような分子を使うとこうなった」という試行したケースごとの研究となっており、高性能（= 高効率かつ安定）を与える良質な UC 固体を得るための指針に関する学術的探究はよく行われてこなかった。

例えば、高効率な UC の実現には、凝集形態の材料中における励起三重項状態のなるべく長距離な拡散が必要だが、有機分子蒸着法やスピコート法等により作製された有機分子膜は一般に結晶性が低く、そのため試料中の失活点も比較的高密度と考えられるため、励起三重項状態の失活レートが高く（= 拡散長が短く）、従来の有機固体形成の方法論では高性能化が困難であった。また、従来の UC 固体の試料作製法では、三重項状態を形成するために必要となる微量な増感分子との均一な混合を達成するため、しばしば非平衡性の強い作製法が用いられ、試料中に残った熱力学的な不安定性に起因して経時安定性が乏しいという問題も存在していた。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機分子の集合体からなる UC 固体の創製を、分子熱工学、マイクロ・ナノ熱工学の観点から、従来で行われてこなかった熱的因子の積極制御と考究に基づく高効率な UC 有機固体分子膜の創出と最適化の指針獲得を目的とした。ここで、熱的因子とは温度および熱力学変数を指す。この学術観点から本目的に取り組むことが、従来研究とは異なる学術的な新規点となる。より具体的には、積極的な熱的制御によって成す物質・反応の準平衡を活用することにより、上記目的に向けた有機固体分子膜ないし分子固体を創出し、計測からその特性を明らかにし、材料の生成条件と特性との間の相関への理解獲得を行った上で、目的に合致する試料作製のための普遍性を有する指針を獲得することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究の試料開発の側面では、基板上への高性能な UC 有機固体膜の創出を到達点と設定しているが、そのための基盤構築と諸熱的因子の生成物への影響理解のために、本研究は最適な UC 有機固体の創製追求から着手した。上記目的の追求方法として、本研究では、(i) 温度制御による準平衡的な環境下での基板上への有機固体膜および有機固体の創製、および (ii) 温度制御された溶媒熱合成法（= 溶液を入れた密閉容器において温度制御下で固体析出物を得る方法）で作製する発光性の共有結合性有機骨格 (COF) の創製、の2ルートから追求を行った。

ルート(i)については、基板上への有機固体成膜装置（複数種類）を製作し、精密温度制御による準平衡的な基板上膜生成を試みた。結果的に、装置としては、後述の2種類（予備検討装置、本装置）を製作することになった。なお、成膜については、初期段階の検討として、発光分子の凝集形態による蛍光量子効率低下を回避するために、小分子を発光分子間のスペーサーとして共存させた複合分子膜について、その複合化が UC で使用される発光分子の発光特性（蛍光量子効率、発光波長）に与える影響も検証した。

ルート(ii)としては、まず発光機能をもつビルディングブロック分子をデザインし、委託合成を通じて入手を行った。この分子としては青色発光部位を有する芳香族分子を選択し、ビルディングブロックとしての期待通りの発光特性を確認した。次に、適切な溶媒熱合成の密閉容器（ステンレス、PTFE 製）を独自に設計・製作して、温度プログラム制御下での発光性 COF の固体膜の創出を試みた。この開発した熱溶媒合成用の密閉容器には、液中でガラス基板を保持可能なように設計しており、生成物への影響因子としては、溶媒種類、溶質濃度、温度、温度プログラムのプロファイル（昇温速度、保持時間など）などを検討した。さらに、後述のように、目的達成に向けて、高品質な COF の結晶成長メカニズムを明らかにする必要性が強く認識されたことから、系統的な COF 生成メカニズムの究明研究を行った。

いずれの場合も、得られた生成物・材料の特性評価は、偏光顕微鏡観察、絶対蛍光量子効率計測、発光スペクトル計測、粉末 X 線構造解析、などにより行った。

#### 4. 研究成果

本研究課題の実施を通じて得られた成果は以下の通り、成果として残せたものは「5. 主な発表論文等」に記載の通り公表を行っている。現在、得られた成果について、学術雑誌論文へ投稿準備中である。

ルート (i) の研究成果は以下の通り。

本課題の1～2年次において、独自設計を行った温度制御下において顕微鏡下その場観察が可能な蒸着装置（予備検討装置）を設計・完成させ、その装置系を用いて、発光分子とスペーサー分子との混合性・成膜性・発光特性の評価を行った。その結果、ガラス基板上に、青色蛍光を発する50 μm以上という大きな単結晶ドメインをもつ発光分子膜の成膜に成功した。また、ガラス基板にプラチナをスパッタ成膜して基板の表面エネルギーを増大させることで、狙い通り発光分子膜の濡れ性・広がり性が改善することを見出した。さらに、小分子のスペーサー分子と発光分子とを複合化させることを試み、狙い通り、この複合化が発光スペクトルを短波長化させ、発光効率を高めること（いずれもUC性能向上には有利な変化）に帰結することを見出した。

この観察可能な温度制御装置では、顕微鏡下で温度を制御しながらその場観察できる利点はある一方、容器の密閉性に関する困難（実験によって分子蒸気の漏れが発生すること）、容器内での空間的温度不均一が存在、および巨視的な膜形態としては厚さの均一性に欠けるといった欠点があったため、これらを解決し、cmオーダーでの厚さが均一な基板上有機膜を得るために、2年次において膜の形態を規定しつつ精密な温度制御による弱非平衡を利用できる成膜装置の設計と構成要素選定を行った。3年次においてその設計の仕上げと部品製作を完了したが、部品加工と組立、調整に予想以上の時間を要し、当初計画より遅れて装置の完成に至った。期間中に本装置の運用本格化には至れなかったが、今後の研究展開として本目的の追求を継続してゆく。

一方、この追求と並行して行ってきた、UC有機固体の生成支配因子への理解獲得を目的としたUC有機分子固体の創出において大きな進展があり、明るいUC発光を行える良質な有機分子固体の創製に成功した。この試料に対してX線構造解析・熱分析等による諸性質の計測を行い、その発光特性（発光強度・安定性）との比較から、試料の特性を明らかにした。特に、当該試料は高い安定性を有していることが明らかになっており、その安定性に対する理解を獲得したことは有意義な成果であった。現在、当該成果について国内民間企業との共同研究が開始しており（当該企業とは本成果に関し共同特許出願中）、本課題から生まれた成果が産業界から注目される技術シーズとなっており、一定の科学技術上のアウトプットを得るに至っている。

ルート (ii) の研究成果は以下の通り。

上記の研究方法に従い、独自設計の水熱合成装置を使用し、青色発光能を有するアントラセン系分子をブロック分子としたCOF生成の探究実験から着手した。溶媒種類や温度等の成条件探索を行った結果、COFと推定される固体生成物を得ることに成功した。さらに、一部の試験ではガラス基板上への生成物堆積を行うことができ、粉末X線回折からは、低いS/N比であるが、長期周期構造の出現を示唆する結果が得られた。しかし、蛍光量子効率は低い値であり、これは二次元的な層間相互作用が強い（凝集形態での濃度消光の影響が強い）ことが原因と推測された。得られた生成物は総じて結晶性が低く、また結果再現性も乏しく、合成方法の改良に加え、メカニズムに立脚した考究が必要であることが認識された。具体的に、本検討で用いたポロキシン結合から形成されるCOFの加水分解の不安定性が当初予期していたより顕著であり、この点が低い実験再現性と信頼性のある試料評価への困難の原因と認識された。

このため、2年次からは、成長メカニズム理解と安定性担保の追求がまず重要と判断し、より安定性が高いイミン結合からなる系統のCOFの使用を開始し、COF成長メカニズムの理解獲得に向けた基礎的解明に立ち返って研究を進めた。その結果、COFの結晶成長支配因子、具体的には結晶の成長速度と核生成に影響を与える諸因子を見出し、メカニズムについて有意義な知見を得ることができた。現在、その成果を査読付学術論文に投稿する準備を行っている。本課題目的のルート(ii)からの追求については、その過程で材料生成に関する新規知見は得られたが、高効率のUC固体を得るには至れなかった。その達成に向けては、励起三重項状態が空間的に長距離拡散可能な高い結晶性を実現することが、このルートでの解決すべき課題として見出された。

さらに、本課題の基盤的事項に関わる派生成果として、すなわち本研究の目的追求に係る基盤的な課題として、UC分子の光照射安定性の支配要因とそのメカニズムへの理解を得る必要があった。この未解明点の検証を、（より現象理解が容易な）液体試料に一旦立ち戻って実施し、光照射安定性が比較的低い紫外域の光アップコンバージョン系をモデル系としてそのメカニズム解明に取り組み、明らかにすることができた。得られた知見は本科研究課題の基盤的事項に関する派生成果として学術雑誌に論文発表するに至っている。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Murakami Yoichi, Motooka Ayumu, Enomoto Riku, Niimi Kazuki, Kaiho Atsushi, Kiyoyanagi Noriko	4. 巻 22
2. 論文標題 Visible-to-ultraviolet (<340 nm) photon upconversion by triplet-triplet annihilation in solvents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 27134 ~ 27143
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP04923A	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 星 めぐみ, 織茂 和也, 村上 陽一
2. 発表標題 スパーサー分子との共融複合化による有機分子固体の発光スペクトル制御と発光効率増大の実現 複合物の熱的性質と相変化の熱力学的説明
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榎本 陸, 織茂 和也, 星 めぐみ, 村上 陽一
2. 発表標題 準平衡状態を利用する有機分子固体膜の創製とその発光特性・微視的構造の解明
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoichi Murakami
2. 発表標題 Photon upconversion based on molecular scale energy and mass transfer: Materials developments, microscopic kinetics, and photophysical properties
3. 学会等名 The 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16), 北京, 中国. (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村上 陽一, 星 めぐみ, 関根 篤生, 織茂 和也, 野上 眞, 植草 秀裕
2. 発表標題 融解法により作製されたアントラセン-小分子共融混合系の熱力学と発光スペクトル制御
3. 学会等名 第27回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川 祥平, Xiaohan WANG, 村上 陽一
2. 発表標題 共有結合性有機骨格(COF)の核生成と結晶成長に及ぼす温度および濃度の影響 COFの熱応用開拓および物性計測に向けた高品質化
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiaohan WANG, 早川 祥平, 村上 陽一
2. 発表標題 高品質な共有結合性有機骨格(COF)の溶媒熱合成の方法探究と生成物評価
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榎本 陸, 織茂 和也, 村上 陽一
2. 発表標題 白金ポルフィリン分子固体の熱物理特性と微視的構造に関する知見獲得
3. 学会等名 第54回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究代表者の研究室ホームページURL  
<http://www.mee.mech.e.titech.ac.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
--	---------------------------	-----------------------	----

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