

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 4 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810036

研究課題名(和文) エネルギー移動法に基づく高効率固相フォトン・アップコンバージョンの実現

研究課題名(英文) Development of solid-state upconverters based on energy migration

## 研究代表者

楊井 伸浩 (Yanai, Nobuhiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90649740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光利用技術を大幅に高効率化するフォトン・アップコンバージョンの実現において、従来の分子拡散に依存したメカニズムではなく、分子集合体中でのエネルギーマイグレーションに基づく新しい方法論の開拓を行った。中でも、金属錯体骨格中にアクセプター分子を規則配列させ、三重項増感剤を結晶表面に修飾することで、これまで困難であった太陽光程度の弱い励起光強度でのアップコンバージョン効率の最大化に世界で初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed a new methodology, triplet energy migration-based photon upconversion, instead of conventional molecular diffusion-based photon upconversion. The regular chromophore arrangements was achieved in metal-organic framework, and the triplet state of this acceptor assembly was sensitized by surface-modified sensitizer molecules. This new material design allowed the maximization of photon upconversion efficiency at very weak excitation intensity such as sunlight for the first time.

研究分野：機能性材料科学

キーワード：フォトン・アップコンバージョン エネルギーマイグレーション 三重項 超分子 金属錯体骨格

## 1. 研究開始当初の背景

フォトン・アップコンバージョンとは、長波長（低エネルギー）の光を短波長（高エネルギー）の光へと変換するアンチストークシフト現象であり、低エネルギー光の利用により太陽電池や水の光分解などの効率を飛躍的に向上させると期待されている。それに太陽光などの弱い励起光を用いるには、三重項-三重項消滅（TTA）過程を利用する機構が最も有用であり、その一連の過程は1) ドナーの光吸収と2) 三重項生成、3) ドナーからアクセプターへの三重項-三重項エネルギー移動、4) アクセプター間での三重項-三重項消滅による一重項生成、5) アクセプター一重項からの蛍光発光、というものである（図1）。そこで鍵となるのは3)と4)の過程であり、これらは共に電子交換（デクスター機構）により起こるため、波動関数が重なるほど非常に近い距離に分子間が接近する必要がある。

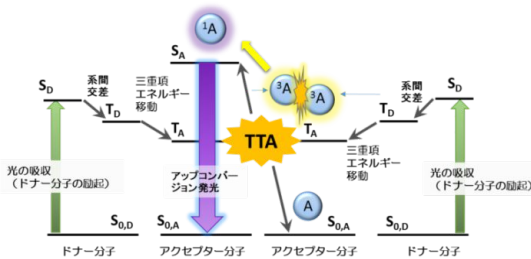


図1 三重項-三重項消滅機構によるフォトンアップコンバージョン

既存研究の主流は、有機溶媒中において三重項が拡散、衝突することでアップコンバージョン発光を得ることであるが、有機溶媒を使うため種々の応用に適さない。更に本質的な問題としては、溶液中の分子拡散は拡散速度が十分でなく、太陽光程度の弱い励起光強度ではアップコンバージョン効率を最大化することができなかった。また、溶液中に溶存する酸素によって励起三重項が消光されてしまうという問題点もあった。すなわち、分子拡散に依存しない新しい方法論の確立が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では分子を拡散させるのではなく、分子集積体中で励起エネルギーをマイグレーションさせるという新しい方法論を開拓することを目的とした。これにより、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ことを目指した。具体的には、分子拡散よりも高速なエネルギーマイグレーションを分子集合体中で達成し、これまで困難であった太陽光程度の弱い光でのアップコンバージョン効率の最大化を試みた。また、色素集合体を取り囲むマトリックス材料を最適化することにより酸素分子の侵入を阻害し、空気中でも安定してアップコンバージョン発光を得る方法論の確立を試みた。

## 3. 研究の方法

本研究はドナーとアクセプターの集積構造を形成し、得られた複合材料を種々の分光法により測定し、アップコンバージョン材料としての性能を評価した。色素分子を集積する方法の一つとしては、超分子ゲルファイバーをマトリックスとして用い、そのファイバー中に色素分子を高密度に集積させた。また、アクセプター分子に金属と配位する部位を修飾し、金属錯体骨格中に規則的かつ密にアクセプター部位を配列させ、その構造中において高速にエネルギーをマイグレーションさせた。

## 4. 研究成果

超分子ゲルファイバー中に色素分子を高密度に自己組織化させれば、大気下においてもアップコンバージョンを発現できることを見出した。これは超分子ゲルを用いたアップコンバージョンの初めての例である。大気下においてアップコンバージョン発光が観測された理由を調べるため、走査型電子顕微鏡、示唆走査熱量、粘弾性の測定を行ったところ、色素の添加によりゲルファイバーの太さとゲルの強度が増し、またゲル溶液相転移温度が上昇した。これらの結果より、色素分子がゲルファイバー中に取り込まれていることが示唆された。更に、色素の種類を変えるだけで、近赤外光から可視光、赤色光から緑色光、緑色光から青色光、可視光から紫外光へ波長変換を達成し、今回開発した手法の一般性を示すことができた。

また今回、金属錯体骨格（MOF）中にアクセプター分子を規則的に配列させ、MOFを用いたアップコンバージョンに世界で初めて成功した。これまで、太陽光のような弱い光を用いたアップコンバージョンの効率化は困難を極めており、その実現にはいかにドナーからアクセプターに励起三重項エネルギーを効率よく移動し、かつその励起三重項エネルギーをアクセプター分子間で高速に拡散させるか、といった2つの課題をクリアする必要があった。まず1つ目の課題に関しては、これまで固体状態ではドナー分子が凝集してしまい、アクセプター分子にうまくエネルギーを渡せていなかったが、MOFのナノ結晶を合成し、そのナノ結晶表面をドナー分子で修飾するというコロイド・界面化学的な新しいアプローチを導入し、この問題を解決した（図2）。さらに2つ目の課題に関して、これまで柔らかいポリマー中に色素を分散するという方法が一般的だったが、十分な色素の拡散速度を得ることができなかった。そこで今回、MOFの構造中にアクセプター部位（ジフェニルアントラセン）を規則的に配列させることで、励起三重項エネルギーを高速に拡散させることに成功した（図3）。このように2つの課題を新しい手法により解決し、太陽光程度の弱い光でもアップコンバ

ージョンの効率を最大化(約2%)することに世界で初めて成功した。

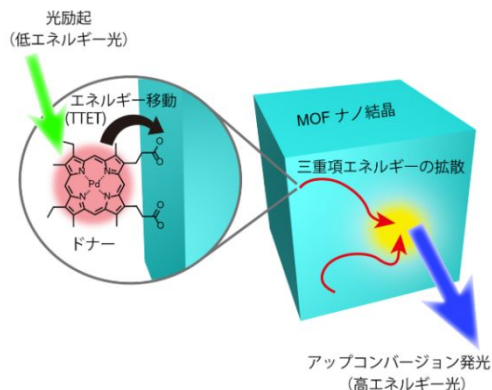


図2. ドナー分子を MOF ナノ結晶の表面に修飾することで、ドナーからアクセプターへの高効率なエネルギー移動を可能にする。その結果得られる励起三重項エネルギーが MOF ナノ結晶中を拡散し、衝突することで、アップコンバージョン発光を生じる。

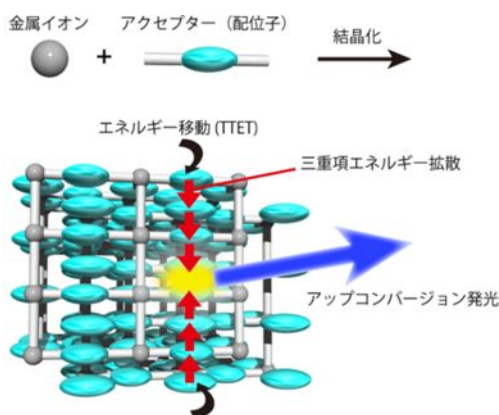


図3. アクセプターを含む分子(配位子)と金属イオンを結晶化することで、得られる MOF 中にアクセプター部位(ジフェニルアントラセン)を有する分子を規則的に配列させる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

“A bis-cyclometalated iridium complex as a benchmark sensitizer for efficient visible-to-UV photon upconversion”  
Pengfei Duan, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka  
*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13111-13113.  
DOI:10.1039/C4CC05718J, 査読有

“Photon Upconversion in Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability”  
Pengfei Duan, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka  
*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1887-1894.

DOI: 10.1021/ja511061h, 査読有

“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.  
DOI:10.1038/srep10882, 査読有

“Metallonaphthalocyanines as Triplet Sensitizers for Near-Infrared Photon Upconversion beyond 850 nm”

Shogo Amemori, Nobuhiro Yanai, Nobuo Kimizuka  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22557-22560.

DOI: 10.1039/C5CP02733K, 査読有

“Fast and long-range triplet-exciton diffusion in metal-organic frameworks for photon upconversion at ultralow excitation power”

Prasenjit Mahato, Angelo Monguzzi, Nobuhiro Yanai, Teppei Yamada, and Nobuo Kimizuka

*Nat. Mater.* **2015**, *14*, 924-930.

DOI: 10.1038/nmat4366, 査読有

“Molecularly Dispersed Donors in Acceptor Molecular Crystals for Photon Upconversion under Low Excitation Intensity”

Masanori Hosoyamada, Nobuhiro Yanai, Taku Ogawa, and Nobuo Kimizuka

*Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 2060-2067.

DOI: 10.1002/chem.201503318, 査読有

“Recent emergence of photon upconversion based on triplet energy migration in molecular assemblies”

Nobuhiro Yanai and Nobuo Kimizuka

*Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5354-5370.

DOI: 10.1039/C6CC00089D, 査読有

[学会発表](計26件)

招待講演のみを抜粋して以下に記載する。

フォトン・アップコンバージョン分子システムの開発、楊井伸浩、光化学若手の会、2015年6月14日、休暇村志賀島(福岡)

フォトン・アップコンバージョン液晶、楊井伸浩、液晶若手シンポジウム、2014年9月11日、松江テルサ(松江)

Supramolecular systems for photon conversion technologies, Nobuhiro Yanai, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2014年12月13日、天津大学(中国)

分子集合体中の三重項拡散とフォトン・アップコンバージョン、楊井伸浩、新学術領域「高次複合光応答」若手の会、2015年8月1日、ホテルコスモスクエア国際交流センター（大阪）

三重項エネルギーの高速移動に基づく超低励起光強度でのフォトン・アップコンバージョン、楊井伸浩、Prasenjit Mahato、君塚信夫、第64回高分子討論会、2015年9月15日、東北大学（仙台）

分子集積化学からフォトン・アップコンバージョン分野へ挑戦、楊井伸浩、ITbM Chemistry Workshop-Symposium of Organic Chemistry、2015年10月30日、名古屋大学（名古屋）

Photon Upconversion in Organic Nanomaterials, Nobuhiro Yanai, MNC2015, 2015年11月11日、富山国際会議場（富山）

分子集積系におけるフォトン・アップコンバージョン、楊井伸浩、高分子学会九州支部若手の会冬の講演会、2015年12月3日、休暇村志賀島（福岡）

分子集積化学に基づくフォトン・アップコンバージョン、楊井伸浩、東京大学 談話会、2015年12月5日、東京大学（東京）

フォトン・アップコンバージョンを示す錯体システムの構築、楊井伸浩、分子研研究会、2016年3月5日、岡崎コンファレンスセンター（岡崎）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕  
出願状況（計5件）

名称：Solvent-Free Photon Upconversion System  
発明者：君塚信夫、**楊井伸浩**、段鵬飛、小川卓、間瀬一馬、細山田将士、久光翔太  
権利者：国立大学法人九州大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2014/080280  
出願年月日：2014年11月6日  
国内外の別： 国外

名称：Solvent-Free Photon Upconversion System  
発明者：君塚信夫、**楊井伸浩**、段鵬飛  
権利者：国立大学法人九州大学  
種類：特許  
番号：特願 2014-185738  
出願年月日：2014年9月11日  
国内外の別： 国内

名称：Photon Upconversion System  
発明者：君塚信夫、**楊井伸浩**、段鵬飛、永富久乗  
権利者：国立大学法人九州大学  
種類：特許  
番号：特願 2014-206003  
出願年月日：2014年10月6日  
国内外の別： 国内

名称：Photon Upconversion System  
発明者：君塚信夫、**楊井伸浩**、雨森翔悟  
権利者：国立大学法人九州大学  
種類：特許  
番号：特願 2015-47706  
出願年月日：2015年3月10日  
国内外の別： 国内

名称：Photon Upconverter  
発明者：君塚信夫、**楊井伸浩**、Prasenjit Mahato  
権利者：国立大学法人九州大学  
種類：特許  
番号：62/181302  
出願年月日：2015年6月18日  
国内外の別： 国外

取得状況（計0件）

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
楊井伸浩（YANAI, Nobuhiro）  
九州大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：90649740

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし