

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709010

研究課題名(和文) 分子間エネルギー移動の効率支配機構の解明に基づく高効率光アップコンバーターの創出

研究課題名(英文) Development of photon upconverters with high efficiency based on elucidations of the mechanisms that control the efficiency of intermolecular energy transfer

研究代表者

村上 陽一 (Murakami, Yoichi)

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) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光のエネルギーを用いて発電を行う太陽電池や、光合成等の物質変換を行う光触媒等では、各材料に固有な「しきい値波長」より長波長側の部分は未利用であり、エネルギーの損失となっている。これは、材料のバンドギャップエネルギーより低エネルギーの光子群が材料に吸収されないためである。もしこのような未利用な光子群を、変換に利用可能なより高いエネルギーをもつ光子群に変換できれば、この問題を回避できる。このような光子のエネルギーの上方変換を光アップコンバージョン(UC)という。本研究は、UC技術に関し、その効率支配メカニズムの理解を追究し、かつ新規でより高いUC効率を示す材料の探索と開発を行ったものである。

研究成果の概要(英文)：In photovoltaics and photocatalysts that convert the solar energy, lights that have longer wavelength than the threshold wavelength of each system is presently unused and wasted. This is because photons with lower energy than the bandgap energy of the material are not absorbed by it. If such unusable below-bandgap photons can be converted to useable above-bandgap photons, this limitation would be avoided. Such conversion that raises incident photon energy is called "photon upconversion (UC)". This research was carried out to pursue understandings on the dictating mechanism of UC efficiency and to explore and develop new material that exhibit higher UC efficiency.

研究分野：分子エネルギー工学

キーワード：光アップコンバージョン 光エネルギー有効利用 分子間エネルギー移動 イオン液体 分子回転運動  
エネルギー移動キネティクス 新規試料開発・探索 イオノゲル

### 1. 研究開始当初の背景

化石エネルギー資源の不足・枯渇は人類の存続にとって喫緊の問題であり、再生可能エネルギー、特に量的に豊富な太陽光を利用した太陽電池・光触媒・人工光合成などのエネルギー変換技術が、対策の一つとして現在活発に研究されている。ところが、これらの変換系では、各系に固有な閾値波長が存在し、それより長波長側のスペクトル部分は何ワットあっても利用不可能であるため、このことがエネルギー変換効率に根本的な制限を与えている。言い換えると、光子のエネルギーは波長に反比例するため、各材料には固有な閾値エネルギーがあり、それより低エネルギーの光子群が現状未利用で捨てられている。このような未利用な低エネルギーの光子群（長波長の光）を、変化に利用可能な閾値エネルギーよりも高い光子群（短波長の光）に変換するのが、光アップコンバージョン（以下、UC）である。本研究は UC 技術に関するものである。

本研究課題開始の数年前より、太陽光などの、位相も偏光方向も揃っていない（レーザー光でない）光にも適用可能な UC 方式として、液体中で励起エネルギーを運ぶ有機分子（多環芳香族分子）の拡散・衝突と、その結果生じる分子間エネルギー移動とを用いる方式が提案された。この方式は低強度な入射光に対しても比較的高い UC 効率が達成できることから、急速に注目を集めている状況であった。本研究の研究代表者（以下、研究代表者）は、本研究の開始の数年前（2008年）から本 UC 方式の可能性に注目し、少なくとも国内では最も早くから本技術分野の研究に着手した研究者の一人であった。

この方式では、有機色素分子、特に多環芳香族分子を励起状態のキャリアに用いることから、研究開始当初および現在でも、本 UC 方式の報告の大半は、有機溶媒溶液の形態で行われていた。ここでの「励起状態」とは、分子内で相関する二つのスピンの同じ向きになる「三重項状態」のことである。しかし、応用に向けては、揮発性と可燃性がともに高い有機溶媒の使用は望ましくない。この点を受け、研究代表者は、本課題の開始以前に、しばしば「第3の液体」と呼ばれるイオン液体（イオンのみからなる常温熔融塩）を溶媒に用いることを着想、それに成功させていた。（注：イオン液体には非常に多くの種類が存在する。そのうちの、疎水性イオン液体が UC 試料作製に用いられる。）また、そのような試料におけるキネティクスの一部を明らかにしていた。例えば、UC 効率が溶媒として用いるイオン液体の種類に大きく依存することを見出していた。より具体的に、UC 効率がイオン液体の粘度に強く依存することを、世界に先駆けて発見していた。

しかし、その時点で、大きく分けて2つの課題が存在していた。それらは、

UC 効率がイオン液体の粘度に依存するという予備知見が得られており、その結果を説明するメカニズムの仮説も得ていたが、その仮説（によれば存在するはずの相関）を検証する実験が行えていなかった。その実験が行い、期待される相関が確かめられれば、試料中の分子運動ダイナミクスが UC 効率に及ぼす影響について、メカニズムへの深い理解が得られることが期待されるため、この点に対する実験的検証を行う必要があった。

より応用に適し、かつ高効率な UC を実現できる試料系の開発が必要であった。これは工学の研究としての一貫した課題設定であり、その追究を、それ以前の成果に因わずに、さらに推し進める必要があった。また、その際に、得られる基礎的なメカニズム・ダイナミクスの知見が、要所でその先に向けた指針や試料の特性解明に重要な役割を果たすことが想定され、期待された。

### 2. 研究の目的

このような背景から、本研究は以下のことを達成することを目的とした。

(1) UC 効率の支配要因に関する仮説に関して注目している、イオン液体（溶媒）の粘度と、励起状態キャリアの有機分子（溶質）の熱的回転運動との間にどのような相関があるのかを研究・解明し、その理解を踏まえて、効率向上の追求に資する光アップコンバーターの設計指針を得ること。

(2) 十分に高い UC 量子効率 (> 30%) を有し、応用に適する形態および性質をもつ、新規な光アップコンバーターを創出すること。

### 3. 研究の方法

(1) 上記目的(1)については、次の方法をとった。すなわち、時間分解分光計測によるイオン液体中における有機発光分子の回転運動計測を行い、そこから得られる回転緩和時間 ( $\tau_{rot}$ ) と UC 量子効率などの光物理特性との間に相関が存在するかどうか、そしてもし相関がある場合にはどのような相関であるかを明らかにする。なお、 $\tau_{rot}$  は、回転の拡散係数  $D_{rot}$  と反比例関係にあるものである。具体的に、この計測は、時間分解蛍光偏光解消法と称される実験法と、時間相関単一光子計数法 (TC-SPC 法) と称される時間分解検出法とを組み合わせて遂行した。そのために、本研究では 適当な波長およびパルス幅をもつ繰り返しレーザー励起光源、その計測を行うメカニカル・システム部、TC-SPC 検出を行うための電気回路、が必要となり、本研究ではそれらを導入した。また、それらのシステム全体を設置するための光学定盤も導入した。

(2)上記目的(2)については、まず、様々な媒体、マトリックスを試行した。特に、研究代表者の独自の着想として、イオン液体の流動性を抑制してより応用に適する形態として、イオン液体ゲル（以下、イオノゲル）を用いるアイデアに基づき、その最適な試料開発の探求と特性解明の研究を行った。後述のように、この試料開発は成功し、イオノゲル中の分子輸送特性を、時間分解発光計測、および、電気化学的方法の一つであるポテンシャル・ステップ・クロノアンペロメトリー法を組み合わせ、ゲル試料中における溶質分子輸送特性とUCキネティクスの詳細な研究を行った。さらに、イオン液体以外にも探索を拡げ、後に述べる新規な媒体を試行錯誤して検討し、それらも同様に光物理特性と分子輸送特性とを計測し、それらの解明を遂行した。

#### 4. 研究成果

(1)上記目的(1)については、次の成果を得た。すなわち、まず、当該目的の装置を構築し、十分な信号解像度で実験データが得られることを確認した上、各イオン液体中における $\tau_{rot}$ と、その試料におけるUC量子効率との間に、強い一次の相関が存在することを、世界に先駆けて発見した。本研究開始以前に見出されていた「媒体のバルク粘度とUC量子効率との相関」よりも遥かに明確な相関が見出されたことで、当初の仮説の妥当性が強く示唆されるに至った。これはイオン液体中におけるUC機構の基礎的理解の増進に大きく資する成果といえる。さらに、当初予期しなかった成果として、様々な分子構造をもつイオン液体中での、無極性な有機分子（多環芳香族分子）の熱的な分子回転運動を、相当度注意深く、定量的かつ系統的に明らかにしたことから、従来液体とは異なる性質をもつとされるイオン液体中での、溶質の熱回転挙動についての系統的な新規知見を獲得することができた。これはイオン液体の溶液物理化学への貢献、知見追加という意味での意義も生み出すこととなった。このような成果は既に学会発表を通じて公表しており、また近日論文投稿を行うべく準備中である。

(2)上記目的(2)については、様々な試行を経て、次のような成果を得た。具体的に、期間中に鋭意取り組んだ探索と試行錯誤を経て、次の目的に叶う二種類の光アップコンバーターを世界に先駆けて創出するに至った。まず、一点目は、従来の流動性のある、すなわち応用では比較的使いにくい液体の形態を解決するため、「イオン液体のもつ不揮発性と不燃性とを保ったまま」ゲル化した、イオノゲル試料の開発に成功した点、かつ、その中のユニークな分子輸送特性を明らかにした点である。これにより、世界で初めて、不燃性・不揮発性・光学透明性・非流動性をすべて兼ね備えた光アップコンバーターの創出に成功した。これは、光アップコンバー

ターの実用化に向けた非常に有意義なブレークスルーと言える。しかも、UC効率の測定と本試料中における分子輸送特性の解明を経て、驚くべきことに、当ゲル試料内部におけるエネルギーキャリア分子（多環芳香族分子）の拡散係数が、ゲル化剤を添加する前の流動性のあるイオン試料の場合から低下していないことが発見された。これは直感に反する結果であり、応用にはきわめて有利な結果である。これはすなわち、イオン液体をゲル化して流動性を抑制しても、当初覚悟したようなUC効率の低下などの副作用や犠牲は伴わないことを意味し、本試料の意外かつユニークな長所が明らかにされた。この成果の詳細は、下記の「雑誌論文」および「その他」にて、学术界と一般社会の両方に広く公表済みである。

続いて、二点目は、イオン液体の高コストと、生分解性の低さという実用上の問題点を解決した、新規光アップコンバーターを創出した点である。これは、具体的には、近年急速に注目を集めている深共晶溶媒と呼ばれる、イオン液体に似た性質をもつが、イオン液体より遥かに低いコストと高い生分解性をもつ、新しいジャンルの液体である。この成果により、調査し得た限り世界発の深共晶溶媒を用いた光アップコンバーターの発明について、後述の特許出願を行うに至っている。さらに、その光物理特性と分子輸送特性も合わせて詳細に研究を行い、その微視的なキネティクスとダイナミクスも明らかにしている。その結果、ある試料作製条件では、（効率の最大を100%と定義したときの）UC効率が40%にも至ることが見出され、当初の効率に関する目標を達成するに至っている。重要な点は、単に効率の数字の追求だけであれば、従来のベンゼンやトルエンなどの引火しやすく容易に蒸発して有害な蒸気を発生する有機溶剤中での報告でも同程度の報告は存在する（しかし明らかに応用には向かない）が、本研究で得られた光アップコンバーターの創製の成果では、世界に先駆けて、非常に低い蒸気圧・高い熱安定性・事実上無害で高い生分解性もち、かつ低コストな媒体を用いて、このような高いUC効率を達成できたことにある。これは当初研究目的の「応用に適する形態と性質を持った、かつ高いUC効率を示す試料の創出」を達成するもので、有意義な研究成果を得ることができた。本成果は、下記のように、既に特許を出願済みで、また学会等において公表を行っている。さらに、近日の雑誌論文投稿に向け、準備を進めているところである。

#### 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 1 件)

Y. Murakami, Y. Himuro, T. Ito, R. Morita, K. Niimi, and N. Kiyoyanagi, "Transparent and Nonflammable Ionogel Photon Upconverters and Their Solute Transport Properties," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, pp. 748-755, 2016.

DOI: 10.1021/acs.jpccb.5b09880

本論文の成果は, 2016 年 2 月 4 日発刊の *Journal of Physical Chemistry B* 誌( Volume 120, Issue 4 ) の表紙デザインに採用された。URL: <http://pubs.acs.org/toc/jpcb/120/4>

現在, 本研究課題で得られた成果で論文投稿準備中のものがあり, 後日様式 Z-24 にて報告を行う予定。

〔学会発表〕(計 12 件)

氷室 佑樹, 前田 聡, 新見 一樹, 森田 陵太郎, S. K. Das, 清柳 典子, 村上 陽一, 「深共晶溶媒を用いた光アップコンバージョン材料の開発とその光物理特性」, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017 年 5 月 25 日, 大宮ソニックシティ(埼玉県さいたま市大宮区)。

Y. Murakami, "Molecular Rotational Dynamics of Perylene in Ionic Liquids", The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT-6), 2017 年 3 月 21 日, 九州大学医学部百年講堂(福岡県福岡市東区)。

Y. Murakami, T. Ito, A. Kawai, "Role of Viscosity of Ionic Liquid in Photophysical Properties for Triplet-Sensitized Photon Upconversion", The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2016), 2016 年 10 月 3 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市西区)。

村上 陽一, 氷室 佑樹, 伊藤 寿之, 新見 一樹, 森田 陵太郎, 清柳 典子, 「透明・不燃な光アップコンバージョンイオノゲルの開発とその分子輸送特性」, 光化学討論会, 2016 年 9 月 8 日, 東京大学駒場第一キャンパス(東京都目黒区)。

栗原 大樹, 氷室 佑樹, 村上 陽一, 「イオン液体の分子構造と粘度が溶質発光分子の回転ダイナミクスに与える影響: 光アップコンバージョンにおける効率支配要因の検証」, 第 53 回日本伝熱シンポジウム, 2016 年 5 月 25 日, 大阪府立国際会議場(大阪府大阪市北区)。

氷室 佑樹, 伊藤 寿之, 森田 陵太郎, 新見 一樹, 清柳 典子, 村上 陽一, 「透明・不燃な光アップコンバージョンイオノゲルの開発と分子輸送特性の解明」, 第 53 回日本伝

熱シンポジウム, 2016 年 5 月 23 日, 大阪府立国際会議場(大阪府大阪市北区)。

Y. Murakami, T. Ito, A. Kawai, "Photon upconversion based on intermolecular energy transfers in ionic liquids: Kinetics of triplet-triplet annihilation upon formation of a molecular encounter-complex pair", The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC2016) 2016 年 3 月 17 日, Waikoloa Beach Marriott Resort & Spa(米国ハワイ州, ワイコロア)。

Y. Murakami, T. Ito, A. Kawai, "Effect of solvent viscosity on TTA-based photon upconversion: Studies in ionic liquids", PACIFICHEM 2015, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii Convention Center(米国ハワイ州, ホノルル)。

村上 陽一, 伊藤 寿之, 河合 明雄, 「イオン液体を媒体とした光アップコンバージョンの効率支配要因の解明とその機構提案」, 第 6 回イオン液体討論会, 2015 年 10 月 26 日, 同志社大学 今出川キャンパス(京都市上京区)。

氷室 佑樹, 福井 一輝, 伊藤 寿之, 森田 陵太郎, 新見 一樹, 清柳 典子, 村上 陽一, 「イオン液体ゲル光アップコンバーターの発明とその分子輸送特性」, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 2015 年 6 月 4 日, 福岡国際会議場(福岡県福岡市)。

村上 陽一, 伊藤 寿之, 河合 明雄, 「三重項-三重項消滅を用いた光アップコンバージョンのイオン液体依存性解明」, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 2015 年 6 月 4 日, 福岡国際会議場(福岡県福岡市)。

村上 陽一, 伊藤 寿之, 氷室 佑樹, 森田 陵太郎, 新見 一樹, 清柳 典子, 「ゲル形態光アップコンバーターの発明とその分子輸送特性」, 第 35 回熱物性シンポジウム, 2014 年 11 月 24 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)。

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 深共晶溶媒を含む光波長変換要素およびその光波長変換要素を含む物品

発明者: 村上 陽一, Sudhir Kumar DAS, 氷室 佑樹, 新見 一樹, 森田 陵太郎, 清柳 典子

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 日本化薬株式会社

種類: 特許

番号：特願 2015-210125  
出願年月日：2015 年 10 月 26 日  
国内外の別： 国内

名称：深共晶溶媒を含む光波長変換要素およびその光波長変換要素を含む物品  
発明者：村上 陽一, Sudhir Kumar DAS, 氷室 佑樹, 前田 聡, 新見 一樹, 森田 陵太郎, 清柳 典子  
権利者：国立大学法人東京工業大学, 日本化薬株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2017-079580  
出願年月日：2017 年 4 月 13 日  
国内外の別： 国内

は、新たな研究成果の追加にともない、  
の出願内容に発明範囲の拡張を行った出願。名称や権利者は と同じだが、発明者から追加になっている。

〔その他〕  
ホームページ等  
(報道等, 社会に対する成果公表)

東京工業大学 プレスリリース  
リリース日：2016 年 2 月 17 日  
URL:  
<http://www.titech.ac.jp/news/2016/033466.html>

日経産業新聞 成果の新聞記事  
2016 年 3 月 2 日 8 面

サイエンスポータル (科学技術振興機構)  
紹介記事  
掲載日：2016 年 2 月 18 日  
URL:  
[https://scienceportal.jst.go.jp/news/newsflash\\_review/newsflash/2016/02/20160218\\_01.html](https://scienceportal.jst.go.jp/news/newsflash_review/newsflash/2016/02/20160218_01.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村上 陽一 (MURAKAMI, Yoichi)  
東京工業大学・工学院・准教授  
研究者番号：8 0 5 2 6 4 4 2