



可視光から紫外光へのアップコンバージョン効率の世界記録を大幅に更新 ～太陽光や室内 LED からエネルギー創出・環境浄化に有用な紫外光を発生～

九州大学大学院工学研究院の楊井伸浩准教授、君塚信夫教授、原田直幸大学院生、佐々木一大学院生らは、20.5% という従来よりも遥かに高い、2 倍の効率で可視光を紫外光へとアップコンバージョンする新たな分子性材料の開発に成功しました。波長 400 nm 以下の紫外光により光触媒を励起することで、燃料電池自動車の燃料となる水素の製造や、屋内での消臭・抗菌を行うことができます。太陽光や室内光には紫外光がほとんど含まれず人工的に発生させる必要がありますが、紫外 LED などを用いると余分なエネルギーを消費することになります。そこで、三重項-三重項消滅 (TTA) ^{*1,2} を用いたフォトン・アップコンバージョン (UC) ^{*3} により、太陽光や室内光に多く含まれる波長 400 nm 以上の可視光を紫外光へと変換することで、余分なエネルギーを使うことなく有用な紫外光を発生させることが期待されています。

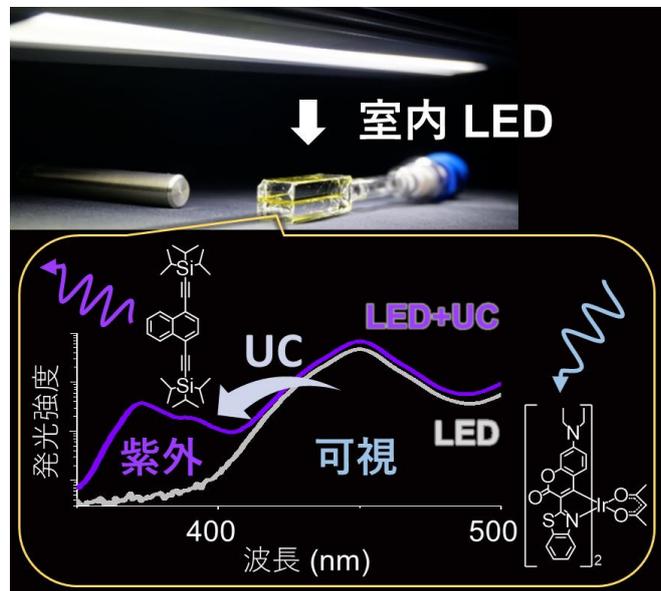
本研究では、可視光から紫外光へのアップコンバージョン効率の従来記録である 10.2% を大幅に更新した 20.5% という効率を達成しました。また、従来系では太陽光よりも 1000 倍ほど強い可視光を必要としていましたが、本系では太陽光や室内 LED といった弱い強度の可視光も紫外光へと変換することが可能です。これは高い TTA と蛍光の効率を示し、効率よく増感されるよう低い三重項エネルギー準位を有する新たな発光分子の開発により実現されました。今後は屋外や屋内において光触媒と複合化し、エネルギー・環境問題の解決に貢献すると期待されます。

本研究成果は、2020 年 10 月 16 日(金)にドイツの国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン掲載されました。日本学術振興会科学研究費 (JP20H02713, JP16H06513, JP18J21140)、住友財団、小笠原科学技術振興財団、積水化学研究助成の支援により行われました。

研究者からひとこと：可視光から紫外光へのアップコンバージョンは非常に有用ですので、何とかその効率を高めようと 5 年以上もの間、試行錯誤を繰り返してきましたが、中々達成できませんでした。コロナ禍の中で今回の分子デザインを思いつき、遂に優れた性能を示す分子と出会うことができました。今回の発見をきっかけに、分子デザインに更に磨きをかけ、エネルギー問題や屋内環境問題の解決に貢献することを目指します。



(左から) 楊井、君塚、原田、佐々木



(参考図) 本研究で開発した分子性の色素材料により、室内 LED に含まれる可視光を紫外光へと変換

【お問い合わせ】 大学院工学研究院 准教授 楊井 伸浩

TEL : 092-802-2836

Mail : yanai@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

■研究背景

フォトン・アップコンバージョン (UC) とは、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換する現象です。近年、クリーンなエネルギー源である太陽光を光源として、燃料電池の燃料となる水素を製造する人工光合成や、有害物質の分解や抗菌などを行う光触媒に関する研究が多く行われており、その効率の向上が求められています。特に紫外光 (波長 400 nm 以下) の照射により高効率な光触媒反応が達成できますが、地表に届く太陽光のうち紫外光の割合は限られ、大部分は波長 400 nm 以上の可視光や赤外光です (図 1a)。また、紫外光により駆動される光触媒反応は屋内での消臭・抗菌にも有用ですが、屋内で近年多く用いられる LED には紫外光が含まれていません。紫外光を発生する LED などを用いることは、余分なエネルギーを消費するため望ましくありません。

太陽光や室内 LED に多く含まれる可視光を紫外光へと効率よくアップコンバージョンすることが出来れば、余分なエネルギーを消費することなく、有用な紫外光を発生させることが可能になります。特に、有機分子の三重項-三重項消滅に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) は、他の UC 機構よりも弱い強度の光を変換可能であるという点でより実用的といえます。しかし、従来の可視光から紫外光への TTA-UC は変換効率が最大で 10.2% と低く、また太陽光 (数 mW/cm^2) よりも 1000 倍ほど強い強度の励起光 ($> \text{W}/\text{cm}^2$) が必要であるといった問題点を抱えていました。その原因としては、紫外発光色素 (アクセプター分子) の TTA 効率が悪いこと、三重項増感剤 (ドナー分子) が生成された紫外発光を吸収してしまうことが挙げられます。

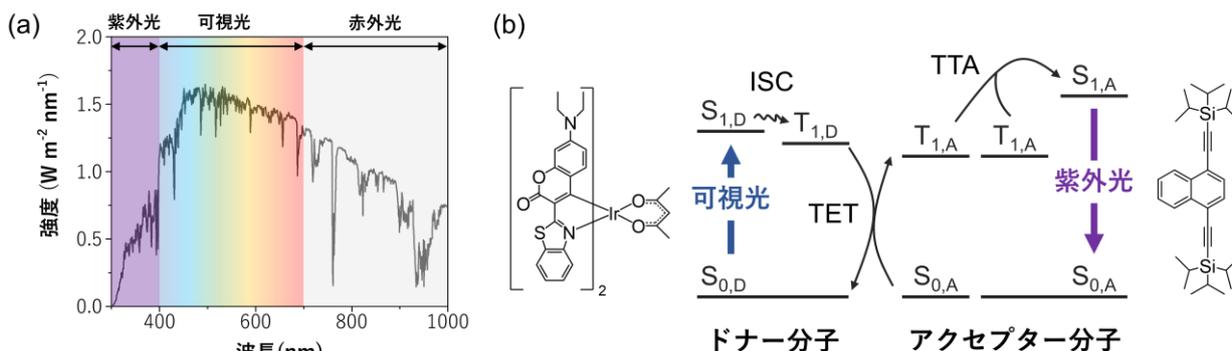


図 1. (a) 太陽光 (AM 1.5) のスペクトル図 (b) 可視-紫外 TTA-UC のエネルギーダイアグラム

■内容

そこで本研究では、TTA 効率が高く、低い三重項エネルギーを持ちドナーから効率よくエネルギーを受け取ることが出来る新規なアクセプター分子を開発し、また紫外域のアップコンバージョン発光の消光を抑制したドナー分子と組み合わせることで、最大のアップコンバージョン効率が従来の 2 倍 (20.5%) である材料の開発に成功しました。また、従来系に比べて必要な励起光の強度を大幅に下げることにも成功し、太陽光の強度においても約 10% のアップコンバージョン効率を達成しました。

実際にソーラーシミュレーター (疑似太陽光) と室内 LED をそれぞれドナーとアクセプターの混合溶液に照射したところ、アップコンバージョンされた紫外発光を発生することに成功しました (図 2)。さらに、室内 LED と混合溶液の距離を離していく実験を行うと、50 cm 離れた場所の LED 光によっても紫外発光が生じていることが確認されました (図 3)。

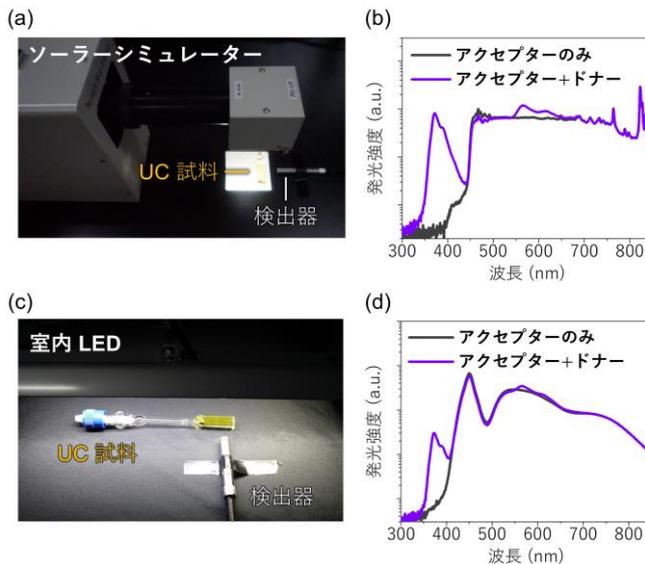


図 2. ソーラーシミュレーターによる照射時の (a) 測定の様子と (b) UC 発光スペクトル、室内 LED 光の照射時の (c) 測定の様子と (d) UC 発光スペクトル

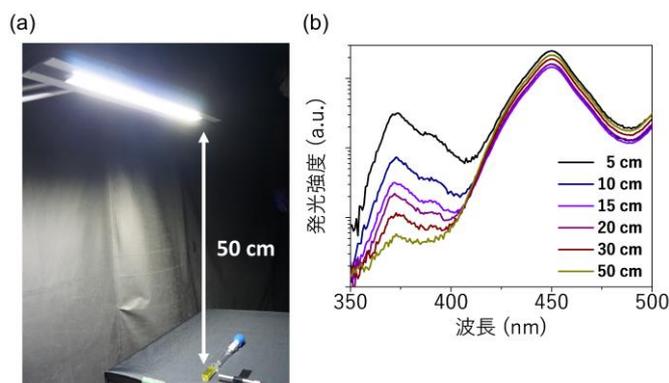


図 3. (a) 室内 LED と UC 試料を 50 cm 離れた状態の写真、(b) 室内 LED と UC 試料の距離を変化させたときの UC 発光スペクトル

■効果・今後の展開

本研究では可視—紫外アップコンバージョンの効率が 20% を超える材料を初めて開発し、また太陽光だけでなく、室内 LED 光からでも紫外光を発生することに成功しました。このような弱い光から効率よく有用な紫外光を発生させることができる本材料は、水素エネルギー製造や室内環境浄化といった屋外や屋内での様々な用途への応用が期待されます。

■論文情報

題目：[Discovery of Key TIPS-Naphthalene for Efficient Visible-to-UV Photon Upconversion under Sunlight and Room Light](#)

(太陽光や室内光による可視—紫外光子・アップコンバージョンに向けた鍵化合物 TIPS ナフタレンの発見)

著者：Naoyuki Harada, Yoichi Sasaki, Masanori Hosoyamada, Nobuo Kimizuka,* and Nobuhiro Yanai*

(原田直幸、佐々木陽一、細山田将士、君塚信夫、楊井伸浩)

雑誌名：*Angewandte Chemie International Edition* (出版社 Wiley-VCH)

DOI：10.1002/anie.202012419

■用語解説

* 1) 三重項

分子の状態の一つで、スピン多重度 $2S + 1 = 3$ となるような、スピン量子数 $S = 1$ の状態（基底状態と励起状態の電子スピンが打ち消しあわない状態（図 4）を指します。励起三重項状態 (T_1) から基底一重項状態 (S_0) への失活はスピン禁制遷移であるためとても遅く、近くの分子にエネルギーを受け渡すことができます。

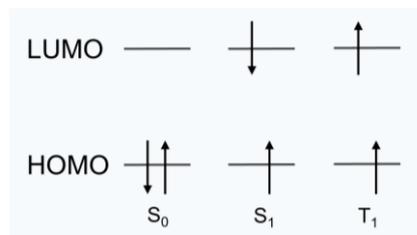


図 4. 基底一重項状態 (S_0)、励起一重項状態 (S_1)、励起三重項状態 (T_1) の電子配置

* 2) 三重項—三重項消滅 (triplet-triplet annihilation, TTA)

二つの励起三重項状態 (T_1) の分子が衝突することで、一方のエネルギーが他方に移り、エネルギー的により高い励起状態が生成する過程を指します。ここで、 T_1 の分子二つの持つエネルギーが一つの分子の励起一重項状態 (S_1) の持つエネルギーより大きいとき ($2 \times E_{T_1} > E_{S_1}$)、TTA を経た後に S_1 の一分子が効率よく生成されます。

TTA を起こす発光色素（アクセプター分子）と T_1 を効率的に生成する増感剤（ドナー分子）を組み合わせ、光子・アップコンバージョンを起こす方法が TTA-UC と呼ばれています。一般的な TTA-UC

では、まずドナー分子が光を吸収し、項間交差 (intersystem crossing, ISC) を経て、 T_1 を生成します。その後、ドナーからアクセプターへの三重項エネルギー移動 (triplet energy transfer, TET) により、アクセプターの T_1 が生成されます。二分子のアクセプター T_1 が拡散・衝突して TTA を起こすことで、ドナー S_1 より高いエネルギーを持つアクセプター S_1 が生じ、UC 発光が得られます (図 5)。

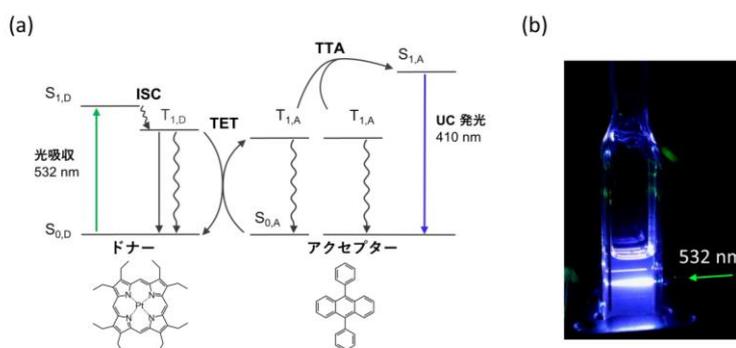


図 5. (a) ISC を経由する一般的な TTA-UC のメカニズムおよび (b) 代表的な TTA-UC 色素である白金オクタエチルポルフィリンと 9, 10-ジフェニルアントラセン溶液による緑—青 TTA-UC の様子

* 3) フォトン・アップコンバージョン (photon upconversion, UC)

低いエネルギーを持つ光を高いエネルギーを持つ光に変換する現象です。古典的には、第二次・第三次高調波発生、多光子吸収などの非線形光学現象が用いられてきました。近年では希土類元素の多段階励起も多く報告されていますが、高強度の光が必要となるため、適応範囲が限られています。そこで近年、太陽光程度の弱い光でも駆動しうる三重項—三重項消滅 (TTA) に基づく UC 機構が注目を集めています。

■ 問い合わせ先

<研究に関すること>

楊井 伸浩 (ヤナイ ノブヒロ)

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授

TEL : 092-802-2836 FAX : 092-802-2838

Mail : yanai@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL : 092-802-2130 FAX:092-802-2139

Mail : koho@jim.kyushu-u.ac.jp