

PRESS RELEASE (2022/01/12)

重金属を用いずに可視光を紫外光へと高効率変換する分子性材料を発見

～低コスト・持続可能な紫外光生成によるクリーンエネルギー創出・環境浄化～

ポイント

- ① 光触媒による燃料製造・環境浄化システムの高効率化に向けて、重金属を用いずに効率よく可視光を紫外光へとアップコンバージョンする技術の開発が重要
- ② 今回の発見により、重金属フリーな可視光→紫外光へのアップコンバージョンの効率が、従来記録の 8.2% から 20.3% へと大幅に更新された
- ③ 低コストかつ持続可能な燃料製造・環境浄化システムへの応用が期待

概要

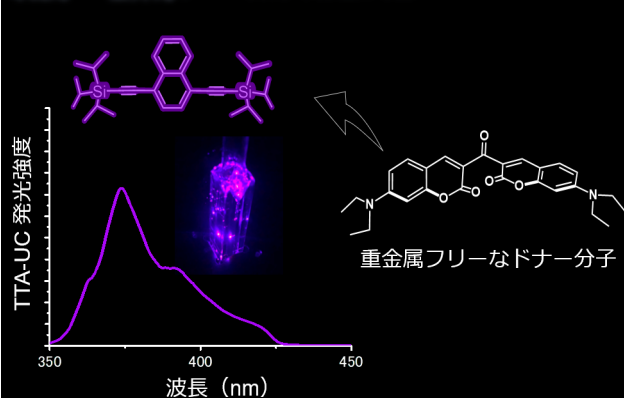
波長 400 nm 以下の紫外光は、光触媒と組み合わせることで燃料製造や屋内での消臭・抗菌および環境浄化といった幅広い応用が可能であり、非常に重要です。一方で、地表に届く太陽光に含まれる紫外光の割合は非常に低いため、人工的に発生させる必要があります。

本研究で、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、同大学大学院工学府の宇治雅記大学院生、原田直幸大学院生、同大学大学院理学研究院の恩田健教授、宮田潔志助教、同大学大学院理学府の西郷将生大学院生らは、重金属フリーでありながら可視光を紫外光へと高効率にアップコンバージョンする分子性材料を発見しました。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、太陽光に多く含まれる波長 400 nm 以上の可視光を高効率で紫外光へと変換することができれば、光触媒の大規模な利用が可能となり、クリーンな燃料製造や環境浄化システムが実現できることが期待されます。

本研究では、重金属フリーな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 8.2% を大幅に更新した 20.3% という高い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、本系では太陽光と同等の弱い強度でも可視光から紫外光へと変換することが可能です。加えて本系では、従来系の多くで用いられてきたイリジウムやカドミウムといった重金属が含まれていないことから、低コストかつ高い持続可能性が期待されます。今後は光触媒と複合化することで、燃料製造・環境浄化システムへの応用が期待されます。

本研究成果は、2022 年 1 月 10 日 (月) にイギリスの国際学術誌「Journal of Materials Chemistry C」にオンライン掲載されました。

可視光から紫外光へのフォトン・アップコンバージョン



(参考図) 重金属フリーな分子性色素材料により、可視光を紫外光へと高効率に変換

研究者からひとこと：

重金属を含まない系で高いアップコンバージョン効率を達成するのはこれまで困難でしたが、様々な分子を合成し試行錯誤を重ね、今回の発見に至りました。今後は、低コストかつ高持続可能性の燃料製造・環境浄化システムの実現を目指します。

【研究の背景と経緯】

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方法論です。近年、クリーンかつ無尽蔵なエネルギー源である太陽光を光源として、化石燃料の代替エネルギー源として注目されている水素の製造や、有害物質の分解や消臭・抗菌などを行う光触媒に関する研究が多く行われています。これらの高効率化のためには、高いエネルギーを有する紫外光 (波長 400 nm 以下) を用いることが重要ですが、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 以上の可視光や近赤外光です (図 1a)。加えて、太陽光の強度は数 mW/cm^2 と弱いことから、光触媒の高効率化のためには、低い励起光強度で駆動するアップコンバージョン系の開発が必要です。

アップコンバージョンにはいくつかの機構が存在しますが、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であるといえます (図 1b)。従来の可視光から紫外光への TTA-UC 系 (可視→紫外 TTA-UC) では、UC 効率が 20% を超える高効率な系が報告されてきましたが、いずれもドナー分子にイリジウムやカドミウムといった重金属が含まれており、コストと持続可能性の観点から問題を抱えていました。一方、重金属を含まない可視→紫外 TTA-UC 系も報告されていますが、UC 効率が最大で 8.2% に留まり、太陽光 (数 mW/cm^2) よりも 1000 倍ほど強い強度の励起光 ($> \text{W}/\text{cm}^2$) が必要です。したがって、重金属フリーかつ高効率な可視→紫外 TTA-UC 系の開発が強く求められてきました。

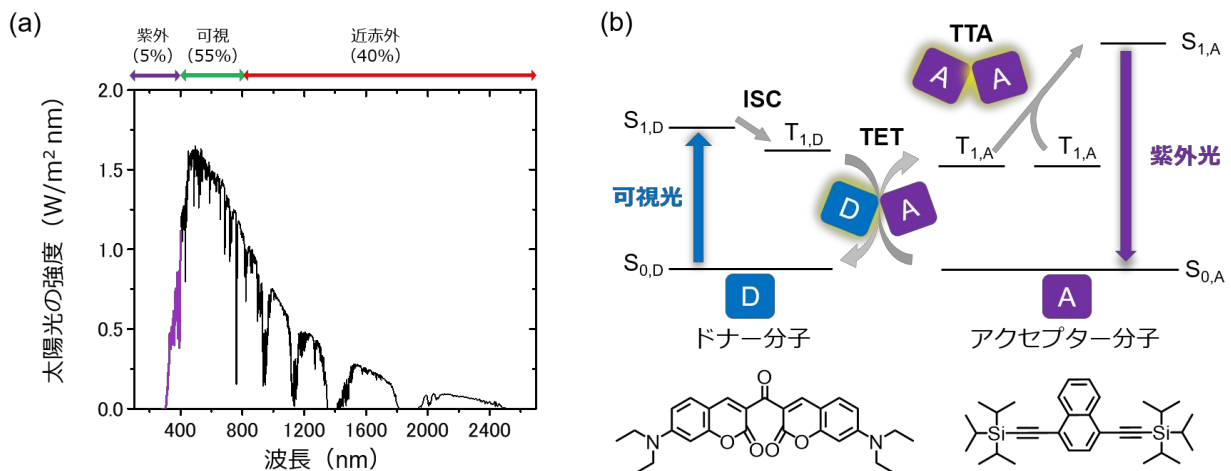


図 1. (a) 太陽光のスペクトル図 (b) 可視→紫外 TTA-UC のエネルギーダイアグラム

【研究の内容と成果】

そこで本研究では、強い可視光吸収および高い系間交差 (ISC) 効率を持つ重金属フリーなドナー分子の探索を行い、ケトクマリン誘導体に着目しました。我々が以前開発した、ドナー分子から効率的にエネルギーを受け取り、紫外域に発光を示すアクセプター分子と組み合わせることで、重金属フリーな可視→紫外 TTA-UC 系における最大の UC 効率 20.3% を達成しました (図 2)。また、従来系では強い励起光 ($> \text{W}/\text{cm}^2$) が必要であったのに対し、本系では TTA-UC の駆動に必要な励起光強度を数十 mW/cm^2 まで大幅に下げることにも成功しました。

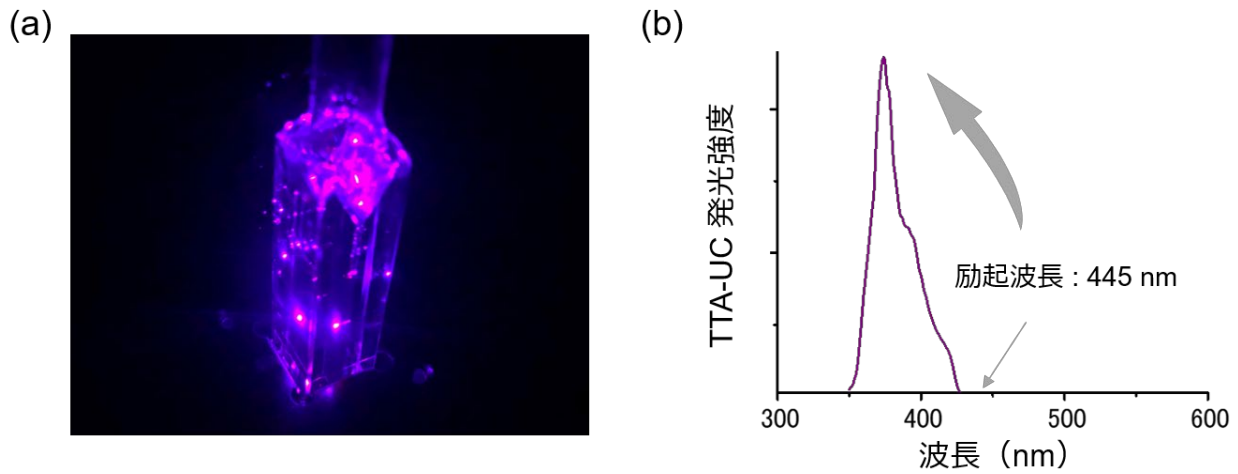


図 2.青色レーザー照射時の (a) サンプルが発光する様子と (b) UC 発光スペクトル

【今後の展開】

本研究では重金属フリーな可視→紫外アップコンバージョン系の開発において、従来系に比べて 2 倍以上高い UC 効率を達成し、また必要な励起光強度を大幅に下げることになりました。重金属を含んでいないことから、低コストかつ高い持続可能性を有するアップコンバージョンシステムの開発が期待されます。今後は光触媒と複合化することで、燃料製造や消臭・抗菌および環境浄化への幅広い応用が期待されます。

【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の打ち消しあわない状態（図 3）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。

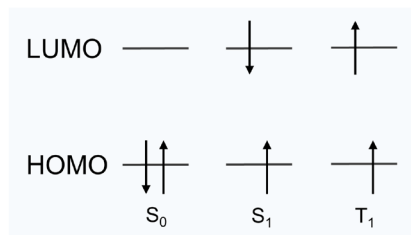


図 3. 基底一重項状態 (S_0)、励起一重項状態 (S_1)、励起三重項状態 (T_1) の電子配置

* 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 4)。

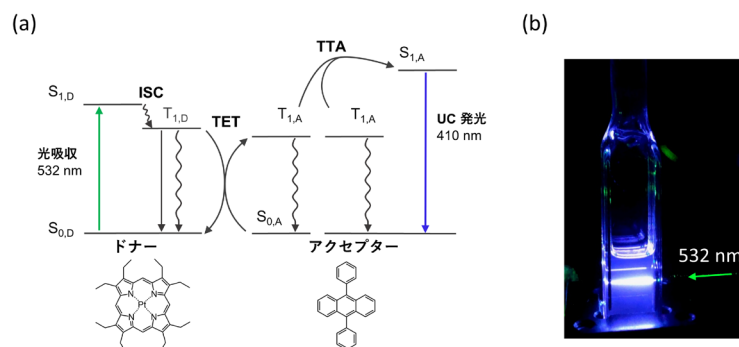


図 4. (a) ISC を経由する一般的な TTA-UC のメカニズムおよび (b) 代表的な TTA-UC 色素である白金オクタエチルポルフィリンと 9,10-ジフェニルアントラセン溶液による緑-青 TTA-UC の様子

* 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方法論です。古典的には、二次・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、高い励起光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。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費 (JP20H02713, JP20K21211, JP20H05676, JP21J21739)、GAP NEXT (社会還元加速プログラム 大学推進型)、ふくおかフィナンシャルグループ企業育成財団、積水化学研究助成の支援により行われました。

【論文情報】

掲載誌: *Journal of Materials Chemistry C* (出版社 Royal Society of Chemistry)

タイトル: Heavy metal-free visible-to-UV photon upconversion with over 20% efficiency sensitized by a ketocoumarin derivative

(ケトクマリン誘導体を増感剤とする 20% を超える高効率な重金属フリー可視→紫外フォトン・アップコンバージョン)

著者名: Masanori Uji, Naoyuki Harada, Nobuo Kimizuka, Masaki Saigo, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, and Nobuhiro Yanai

(宇治雅記、原田直幸、君塚信夫、西郷将生、宮田潔志、恩田健、楊井伸浩)

DOI: 10.1039/d1tc05526g

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授 楊井 伸浩（ヤナイ ノブヒロ）

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@jimu.kyushu-u.ac.jp