

PRESS RELEASE (2022/12/01)

青色 LED を高エネルギーな UVB 光へと変換する色素材料を開発

～サステイナブルな光エネルギー変換、殺菌、排水処理へ道～

ポイント

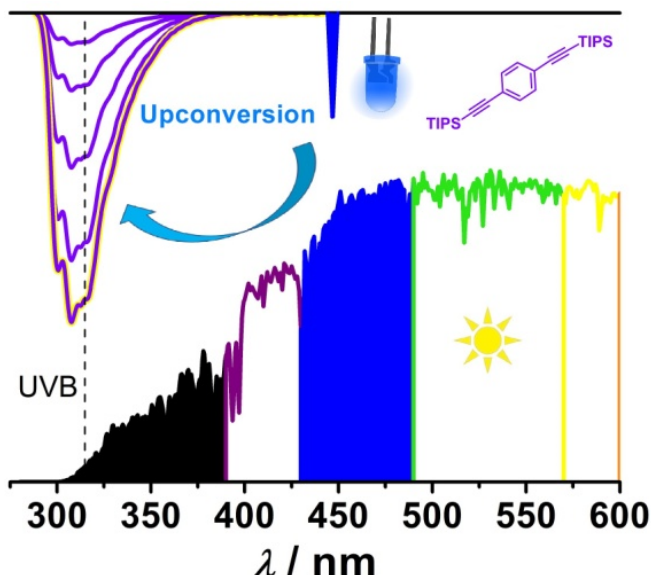
- ① 従来、UVB 光（波長 280~315 nm）を人工的に生成するには水銀灯など効率の悪い光源を使用する必要があった。
- ② UVB 光は光エネルギー変換、殺菌、廃水処理など、さまざまな光化学反応に有用。
- ③ 重金属を用いずに青色 LED 光を UVB 光へとアップコンバージョンすることを可能に。

概要

紫外光のうち波長 280~315 nm の UVB 光は、光エネルギー変換、殺菌、排水処理といった幅広い応用に不可欠な光です。一方で、太陽光に含まれる UVB 光の割合は非常に低く、UVB 光を人工的に生成するには水銀灯など効率の悪い光源を使用する必要がありました。

本研究で、九州大学大学院工学研究院の楊井伸浩准教授、Bibhisan Roy 博士研究員、同大学大学院工学府の宇治雅記大学院生は、ヨハネス・グーテンベルク大学マインツ (JGU) の Christoph Kerzig ジュニア教授、Till J. B. Zähringer 大学院生、Julian A. Moghtader 大学院生（二大学間の学生交換プロジェクトにより九州大学に短期滞在中）、Maria-Sophie Bertrams 大学院生との国際共同研究により、青色 LED 光を UVB 光へとアップコンバージョンする色素材料を発見しました。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白金といった重金属を用いずにこのアップコンバージョンを達成したことから、低コストかつ高い持続可能性が期待されます。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、安価な青色 LED や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 UVB 光へと変換することができれば、クリーンな有用化合物製造や高効率な殺菌、排水処理システムが実現できると期待されます。

本研究成果は、2022 年 11 月 18 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。



楊井准教授からひとこと：

我々の研究室では可視光を紫外光へとアップコンバージョンする色素の開発に注力しており、今回の国際共同研究により紫外光の中でも高エネルギーな UVB 領域にまで到達しました。アップコンバージョンが身の回りに溢れる世界の実現を目指して今後も精力的に研究を進めていきます。

【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、低いエネルギーの長波長光を高いエネルギーの短波長光に変換する方法論です。アップコンバージョンの機構の中でも有機分子の三重項-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利点を有します (図 1)。

TTA-UC の中でも目に見える可視光 (波長 400 nm 以上) をより高いエネルギーを有する紫外光 (波長 400 nm 以下)、中でも波長 315 nm 以下の UVB 光に変換することは、光エネルギーを用いた有用化合物の製造や、殺菌、排水中の有害物質の分解に有用です。UVB 光は太陽光にはほとんど含まれず、人工的に生成するには水銀灯などの効率の悪い光源を使用するのが一般的であるため、太陽光や効率の良い LED 光に含まれる可視光を UVB 光へと変換することは応用上重要です。しかし従来の TTA-UC では、高エネルギーな UVB 光を生成することは困難でした。また、可視光から紫外光への TTA-UC 系の多くはイリジウムやカドミウムといった重金属を使用しており、コストと持続可能性の観点から問題を抱えていました。

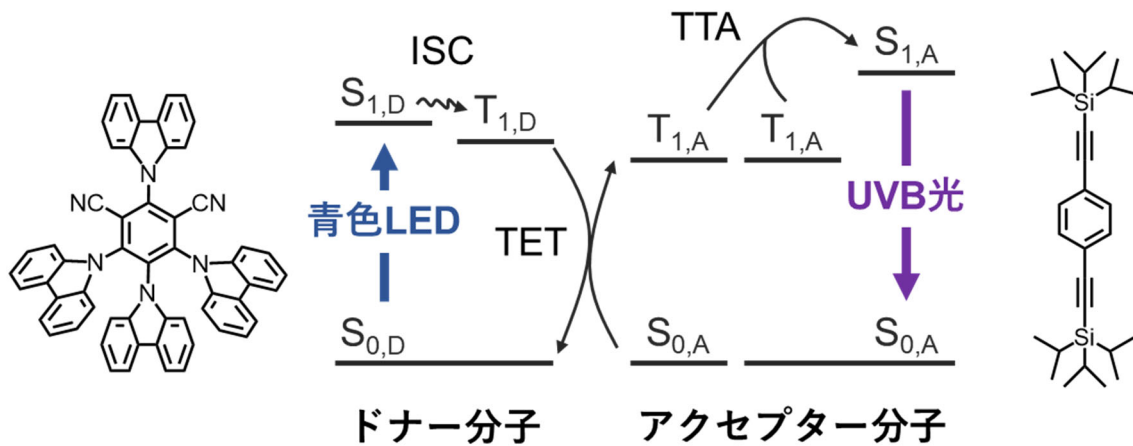


図 1. TTA-UC のメカニズムと今回開発した青色 LED を UVB 光にアップコンバージョンする色素材料

【研究の内容と成果】

本研究では UVB 光を発生することができ、TTA-UC に必要な励起三重項状態を青色光の照射により増感できるアクセプター分子を新たに開発しました。青色光を吸収できるドナー分子と組み合わせることで、青色 LED 光を UVB 光へとアップコンバージョンすることに成功しました (図 1, 2)。

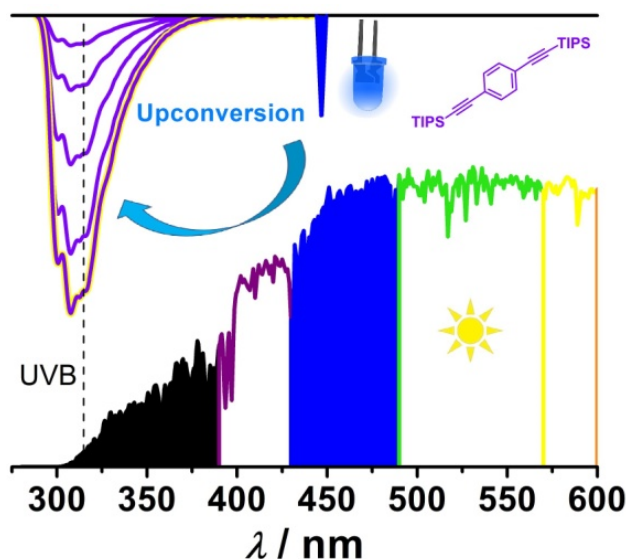


図 2. 青色 LED 光から UVB 光へのアップコンバージョンと、対応する波長域の太陽光スペクトル

今回開発した色素材料は重金属を含まないため、生産するためのコストが低く、高い持続可能性を有する材料となることが期待されます。更に市販の青色 LED を光源として使用し、発生した紫外光を利用して、通常なら非常に厳しい反応条件を必要とする強い化学結合の切断を行うことにも成功しました。

【今後の展開】

今回実現に成功した青色光から UVB 光へのアップコンバージョンの効率を更に高め、また色素材料の安定性を高めることで、繰り返し利用することが可能な UVB 発生光源の開発が期待されます。また、より多様な光化学反応へと利用可能な材料を開発することで、殺菌や水中の有害物質の分解、有用化合物の製造への道が拓かれると期待されます。

九州大学とヨハネス・グーテンベルク大学マインツ (JGU) の間には学生交換プログラムが確立されています。今回の共同研究においても JGU の Kerzig 研究室から九州大学の楊井研究室へと派遣されている大学院生が主要な役割を果たしており、両研究室の最初の共同研究成果となります。今後もこの共同研究を発展させることで、マインツと九州の国際共同研究ネットワークの強化に繋がると期待されます。

【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。

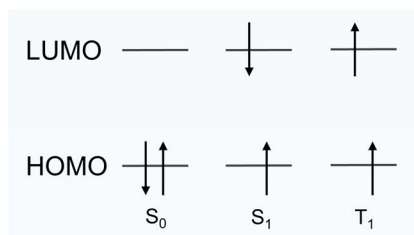


図 3. 基底一重項状態 (S_0)、励起一重項状態 (S_1)、励起三重項状態 (T_1) の電子配置

* 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、フォトン・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)。

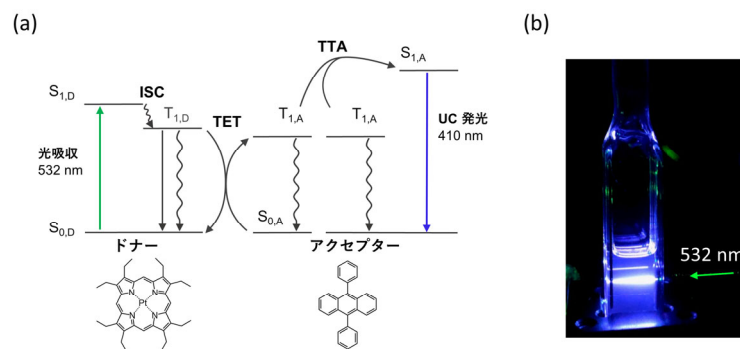


図 4. (a) ISC を経由する一般的な TTA-UC のメカニズムおよび (b) 代表的な TTA-UC 色素である白金オクタエチルポルフィリンと 9,10-ジフェニルアントラセン溶液による緑-青 TTA-UC の様子

* 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、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する三重項-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】

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費 (JP20H02713, JP22K19051, JP22F21031)、the German Research Foundation (KE 2313/3-1)、the German Federal Environmental Foundation (20022/028)からの支援により行われました。

【論文情報】

掲載誌： Angewandte Chemie International Edition

タイトル： Blue-to-UVB Upconversion, Solvent Sensitization and Challenging Bond Activation Enabled by a Benzene-Based Annihilator
(ベンゼンを基盤とするアニレーターが可能にする青色から UVB へのアップコンバージョン、溶媒増感、挑戦的な結合活性化)

著者名： Till J. B. Zähringer, Julian A. Moghtader, Maria-Sophie Bertrams, Bibhisian Roy, Masanori Uji, Nobuhiro Yanai, and Christoph Kerzig
(Till J. B. Zähringer, Julian A. Moghtader, Maria-Sophie Bertrams, Bibhisian Roy, 宇治雅記, 楊井伸浩, Christoph Kerzig)

DOI： 10.1002/anie.202215340

【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

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