

トランスミッター配位子保護金属クラスターによる 高効率フォトンアップコンバージョン固体材料の創製

立教大学 理学部化学科 三井正明

Development of High-Performance Photon Upconversion Solid Materials Using Transmitter Ligand-Protected Metal Clusters

Masaaki Mitsui

Development of Chemistry, Rikkyo University

本研究では、低エネルギー光を高エネルギー光に変換する三重項-三重項消滅 (TTA) 型フォトンアップコンバージョン (UC) の固体化を目指し、金属クラスターを増感剤とした新しい固溶体結晶の創製を行った。具体的には、発光体である 9,10-diphenylanthracene (DPA) と強い相互作用を持つ配位子で保護された $\text{Au}_2\text{Cu}_6(\text{S-Adm})_6[\text{P}(\text{DPA})_3]_2$ (S-Adm: 1-adamantanethiolate, **$\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$**) クラスターを合成し、蒸気拡散法により DPA 結晶マトリックス中へ均一に分散させることに成功した。得られた結晶は、大気下において 532 nm および 640 nm 励起で約 14% という高い UC 量子収率を示し、大気下で 100 時間を超える連続光照射に対しても優れた安定性を示した。解析の結果、結晶の高い秩序性により三重項励起子拡散長が約 0.6 μm に達することが明らかとなり、高性能な固体系 UC 材料としての有用性が実証された。

In this study, a novel solid-solution crystal was developed using a metal cluster as a sensitizer to achieve the solidification of triplet-triplet annihilation (TTA)-based photon upconversion (UC). Specifically, $\text{Au}_2\text{Cu}_6(\text{S-Adm})_6[\text{P}(\text{DPA})_3]_2$ (S-Adm: 1-adamantanethiolate, **$\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$**) clusters, protected by ligands designed to interact strongly with the emitter 9,10-diphenylanthracene (DPA), were synthesized. These clusters were successfully and uniformly dispersed into a DPA crystal matrix via the vapor diffusion method. The resulting crystals exhibited a high UC quantum yield of approximately 14% under both 532 nm and 640 nm excitation in ambient air. Furthermore, the material demonstrated exceptional photostability, maintaining its performance for over 100 hours of continuous laser irradiation in air. Analysis revealed that the high structural order of the crystal matrix enables a long triplet exciton diffusion length of approximately 0.6 μm . These results demonstrate the utility and potential of this solid-solution approach for developing high-performance, air-stable metal cluster-based UC solid-state materials.

1. はじめに

太陽光エネルギーの有効利用において、近赤外光などの低エネルギー光を変換可能な光エネルギー変換材料の創製が強く求められている。これに対する有望な技術がフォトンアップコンバージョン (UC) であり、特に太陽光程度の低強度光で駆動する三重項-三重項消滅 (TTA) を利用した UC (TTA-UC) が大きな注目を集めている。TTA-UC はこれまで主に溶液系で研究され、高効率化が達成されてきたが、実用化に向けては溶媒の漏出や酸素消光の問題を克服する「固体化」が不可欠である。しかし、分子拡散が制限される固体中では、エネルギー移動は励起子拡散に依存する。従来のファンデルワールス結晶マトリックスを用いたアプローチでは、増感剤の凝集や発光体マトリックスからの相分離が極めて大きな課題となっていた。

本研究では、この課題を解決するため、原子精度での構造・組成制御が可能であり、新たな増感剤として注目されている「金属クラスター」に着目した¹⁾⁻¹⁵⁾。金属クラスターは、

光吸収によって獲得した三重項エネルギーを媒介する役割を担う「トランスミッター配位子」を金属コア表面の保護層として導入することが可能である¹⁰⁾。これにより、増感剤と発光体結晶の親和性を高め、高効率な三重項エネルギー移動 (TET) と結晶中への安定な取り込みを両立する分子設計を行った。その結果、金属クラスター増感剤を内包した発光体固溶体結晶の創製に成功し、大気下においても極めて優れた UC 特性を実現するに至った。

2. 実験方法

2.1 分光測定および評価手法

本研究における全ての分光測定は、特記しない限り室温・大気条件下で行った。
UC 性能評価: 積分球および CCD 分光器を用いた絶対法により、アップコンバージョン量子収率 (Φ_{UC}) を算出した。励起光源には 532 nm および 640 nm レーザーを用いた。
発光寿命・蛍光寿命測定: UC 発光減衰測定にはアバランシェフォトダイオードを用い、蛍光寿命測定には時間相関単一光子計数法 (TCSPC) および 405 nm ピコ秒パルスレーザーを使用した。

疑似太陽光駆動実験: AM1.5G ソーラーシミュレーターを光源とし、532 nm 以上の波長を選択的に照射して UC 発光スペクトルを評価した。

2.2 金属クラスター増感剤の合成

本研究では、増感剤として $Au_2Cu_6(S-Adm)_6[P(DPA)_3]_2$ (S-Adm: 1-adamantanethiolate, Au_2Cu_6DPA) を合成した。 $CuCl$ と 1-adamantanethiol の混合溶液に $HAuCl_4$ と $P(DPA)_3$ 配位子を加え、 $NaBH_4$ 水溶液により還元を行うことで合成した (Fig. 1)。反応後の沈殿物を *n*-ヘキサンおよびメタノールで洗浄し、ジクロロメタンを用いて抽出・精製することで純粋なクラスターを得た。

2.3 固溶体結晶の作成

結晶の作成には蒸気拡散法を採用した。テトラヒドロフラン (THF) 中に DPA (100 mM) と所定量の Au_2Cu_6DPA を溶解させたバイアルを用意し、外瓶に満たした *n*-ヘキサンをゆっくりと拡散させることで結晶を析出させた (Fig. 1)。また、増感剤と DPA の仕込み濃度比を 1:2000 から 1:40000 まで変化させ、UC 発光効率が最大となる条件 (1:20000)

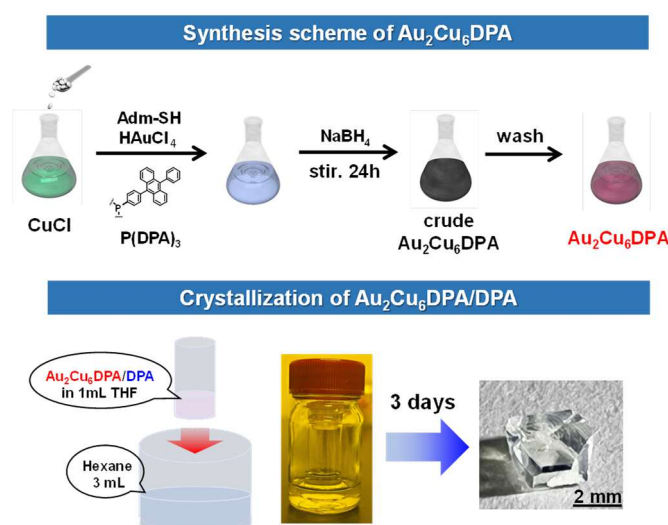


Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of Au_2Cu_6DPA and the crystallization of Au_2Cu_6DPA -doped DPA crystals.

を特定した。

3. 結果と考察

3.1 結晶の作成と構造評価

作製した $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$ クラスタ内包 DPA 結晶の光学顕微鏡観察を行った。その結果、得られた結晶が約 1 mm 角のブロック状であること、およびクラスタ濃度に依存して淡黄色から紫色へ変化することが確認された。また、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) による元素マッピングを実施した。結晶表面および劈開面 (内部) の双方でクラスタ由来の元素が均一に分布していることを検証し、本試料が単なる吸着体ではなく「固溶体」であることを示唆された。

3.2 UC 性能および安定性評価

大気条件下において、作製した UC 結晶の分光特性を評価した。532 nm 励起において DPA 由来の長寿命な UC 発光 (寿命 2.3 ms) が観測された。 Φ_{UC} は 13.9%、閾値励起強度 (I_{th}) は 26 mW cm^{-2} であった。より長波長な 640 nm 励起においても $\Phi_{\text{UC}} = 13.7\%$ と極めて高い効率を維持しており、従来の結晶マトリックス材料を大きく上回る性能を達成した。また、AM1.5G 疑似太陽光照射下においても UC 発光が確認され、太陽光エネルギー変換への適用可能性が示された。さらに連続レーザー照射試験では、100 時間を経過しても発光強度の低下は見られず、大気下で極めて高い安定性を示した。

3.3 三重項励起子拡散とエネルギーロス過程の解析

本系の高性能化の要因を探るため、速度論的解析を行った。 I_{th} 等のパラメータから算出した三重項励起子拡散長は約 600 nm であった。これは多結晶膜と比較して約 2 桁大きく、結晶の高い秩序性が励起子の長距離移動を可能にしている。また、DPA の蛍光寿命測定から、生成した DPA の一重項エネルギーが増感剤へ逆エネルギー移動 (FRET) し、エネルギーロスを引き起こしていることが判明した (寿命が 11.6 ns から 6.9 ns へ短縮)。解析の結果、現状の効率は DPA の発光量子収率によって制限されており、増感剤濃度を最適化し FRET を抑制することで、理論的には $\Phi_{\text{UC}} = 23\%$ まで向上する可能性があることが示唆された。

4. 結論

本研究では、配位子設計を施した金-銅合金クラスタを用いることで、高性能な $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}/\text{DPA}$ 固溶体 UC 結晶の開発に成功した。また、以下の重要な知見が得られた。

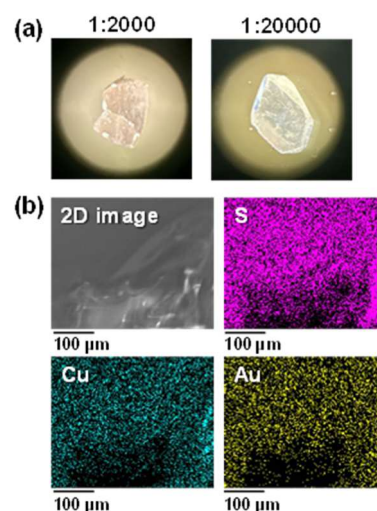


Fig. 2 Optical microscope images and EDX elemental mapping of the $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}/\text{DPA}$ crystal.

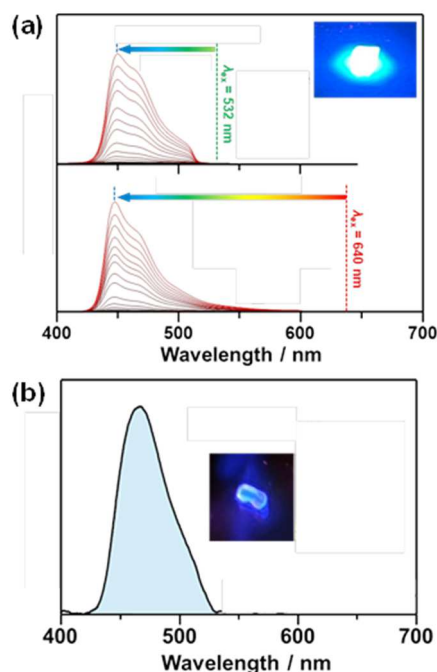


Fig. 3 Excitation-intensity dependence of the upconversion emission spectra of $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}/\text{DPA}$ crystals measured in air (a) under monochromatic laser excitation at 532 and 640 nm, and (b) under polychromatic pseudo-solar illumination containing wavelengths longer than 532 nm. The inset shows a photograph of the crystal under irradiation.

- (i) 高効率と耐久性の両立: 532 nm および 640 nm 励起において、約 14% という高い UC 量子収率を達成し、100 時間を超える連続照射下でも安定に駆動することを実証した。
- (ii) 結晶マトリックスの優位性: 高い分子秩序性により、三重項励起子拡散長が多結晶膜より約 2 桁大きい約 600 nm に達することが明らかとなり、効率的な TTA 進行を支えていることが示された。
- (iii) 分子設計の有用性: 金属クラスター増感剤への発光体部位を有するトランスミッター配位子の導入は、結晶内への均一分散と効率的なエネルギー移動を可能となった。

以上のように本手法は、数多くの種類が存在する金属クラスターに幅広く適用可能な一般性を有しており、今後の固体系 TTA-UC 材料の発展、ならびに太陽光エネルギー変換技術の実用化に大きく貢献するものと期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の第 45 回研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝を申し上げます。

6. 参考文献

- 1) Y. Niihori, Y. Wada, M. Mitsui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 2822 (2021).
- 2) D. Arima, Y. Niihori, M. Mitsui, *J. Mater. Chem. C*, 10, 4597 (2022).
- 3) M. Mitsui, Y. Wada, R. Kishii, D. Arima, Y. Niihori, *Nanoscale*, 14, 7974 (2022).
- 4) M. Mitsui, D. Arima, Y. Kobayashi, E. Lee, Y. Niihori, *Adv. Opt. Mater.* 10, 2200864 (2022).
- 5) M. Mitsui, D. Arima, A. Uchida, K. Yoshida, Y. Arai, K. Kawasaki, Y. Niihori, *J. Phys. Chem. Lett.*, 13, 9272 (2022).
- 6) D. Arima, M. Mitsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 6994 (2023).
- 7) K. Yoshida, D. Arima, M. Mitsui, *J. Phys. Chem. Lett.*, 14, 10967 (2023).
- 8) M. Mitsui, A. Uchida, *Nanoscale*, 16, 3053 (2024).
- 9) D. Arima, S. Hidaka, S. Yokomori, Y. Niihori, Y. Negishi, R. Oyaizu, T. Yoshinami, K. Kobayashi, M. Mitsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 16630 (2024).
- 10) D. Arima, S. Hidaka, S. Yokomori, Y. Niihori, Y. Negishi, R. Oyaizu, T. Yoshinami, K. Kobayashi, M. Mitsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 16630 (2024).
- 11) M. Mitsui, Y. Miyoshi, D. Arima, *Nanoscale*, 16, 14757 (2024).
- 12) M. Mitsui, *J. Phys. Chem. Lett.*, 15, 12257 (2024).
- 13) Y. Niihori, M. Mitsui, *Chem. Phys. Rev.* 6, 031301, (2025).
- 14) M. Mitsui, Y. Miura, R. Oyaizu, T. Yoshinami, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 16, 10802 (2025).
- 15) M. Mitsui, S. Takano, T. Tsukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, e23868 (2026).