

高色純度発光および 超高感度酸素センシング能を 有する希土類錯体混晶

北海道大学 大学院工学研究院
応用化学部門 機能材料化学分野
准教授 北川 裕一

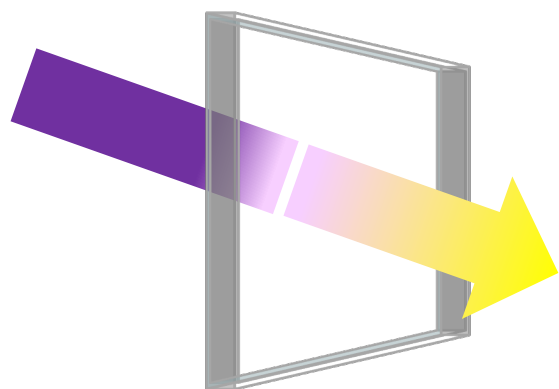
2023年10月5日

発光体

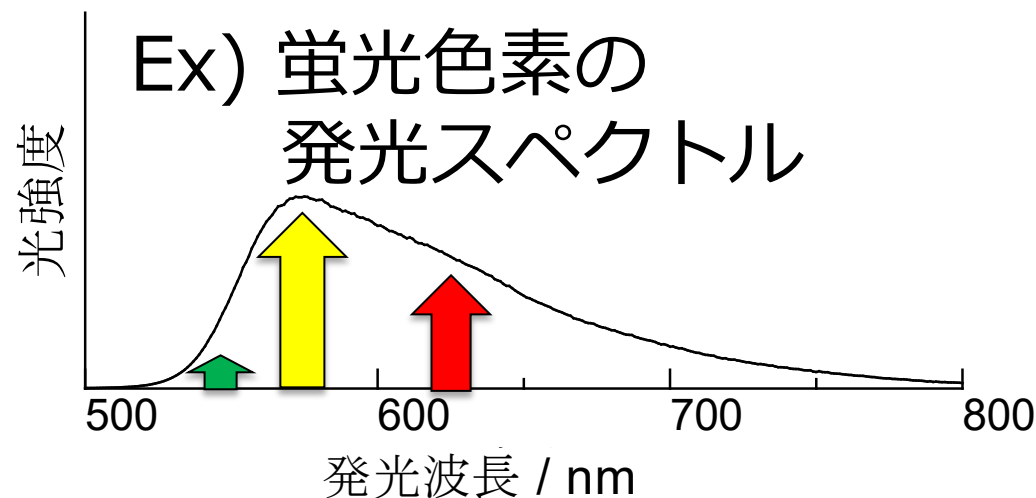


光を吸収して、
異なった波長の光を放出

波長変換材料



変換する**光の色純度低い**



希土類発光体の特徴

【ポイント①】高い色純度の発光

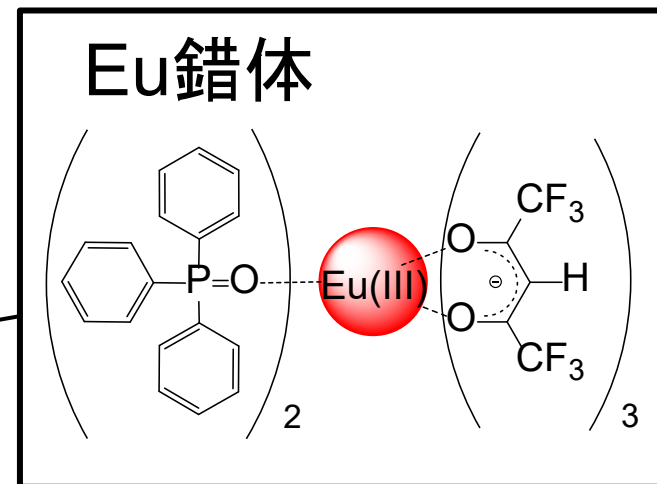
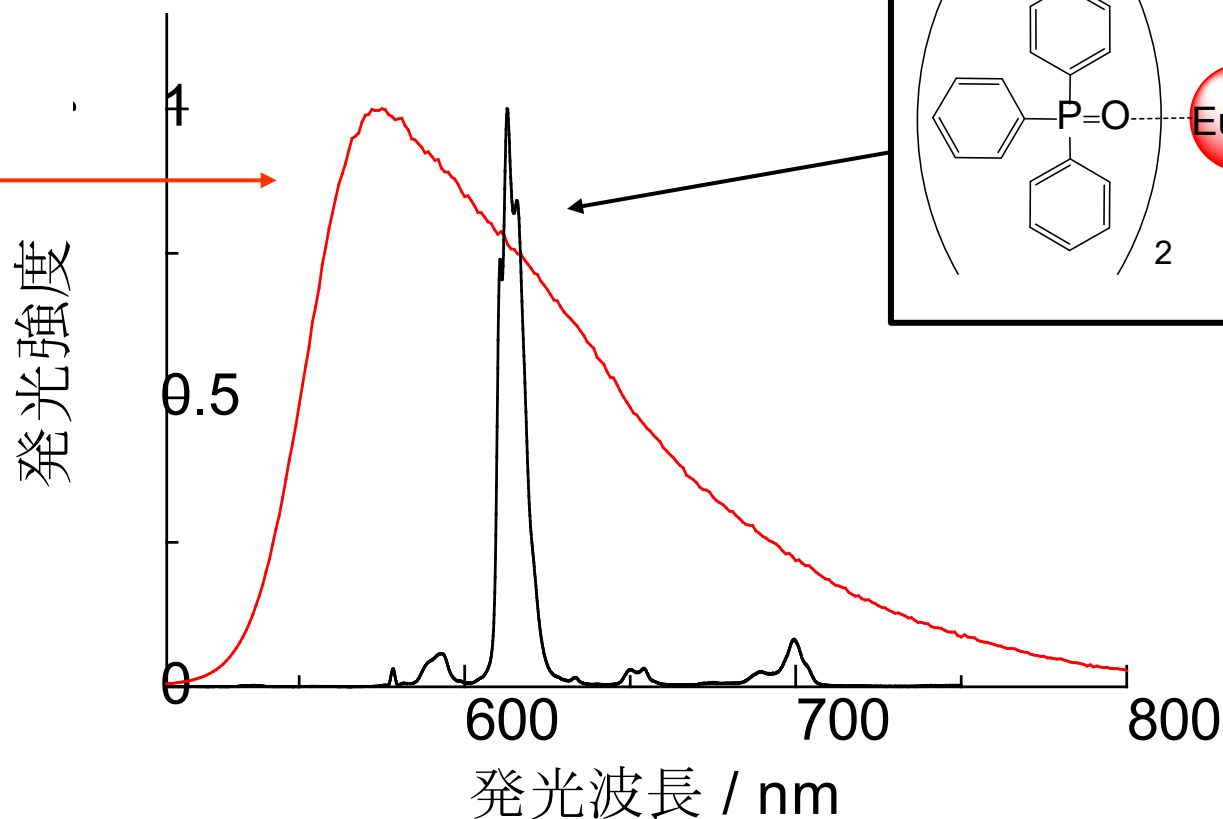


【ポイント②】高い耐久性

具体例

Eu(III)錯体：色純度の高い赤色発光

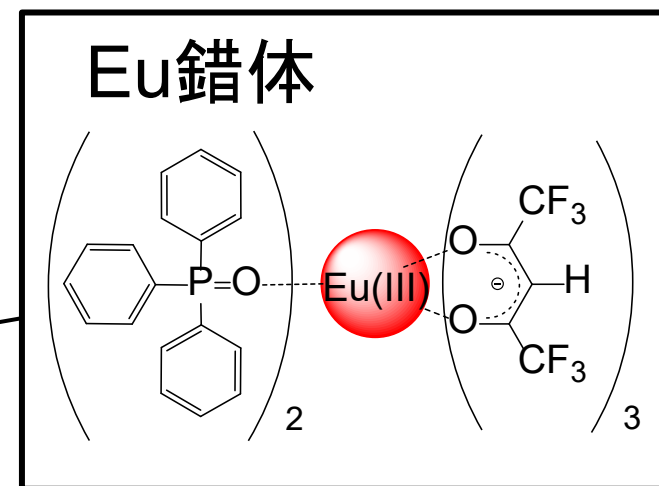
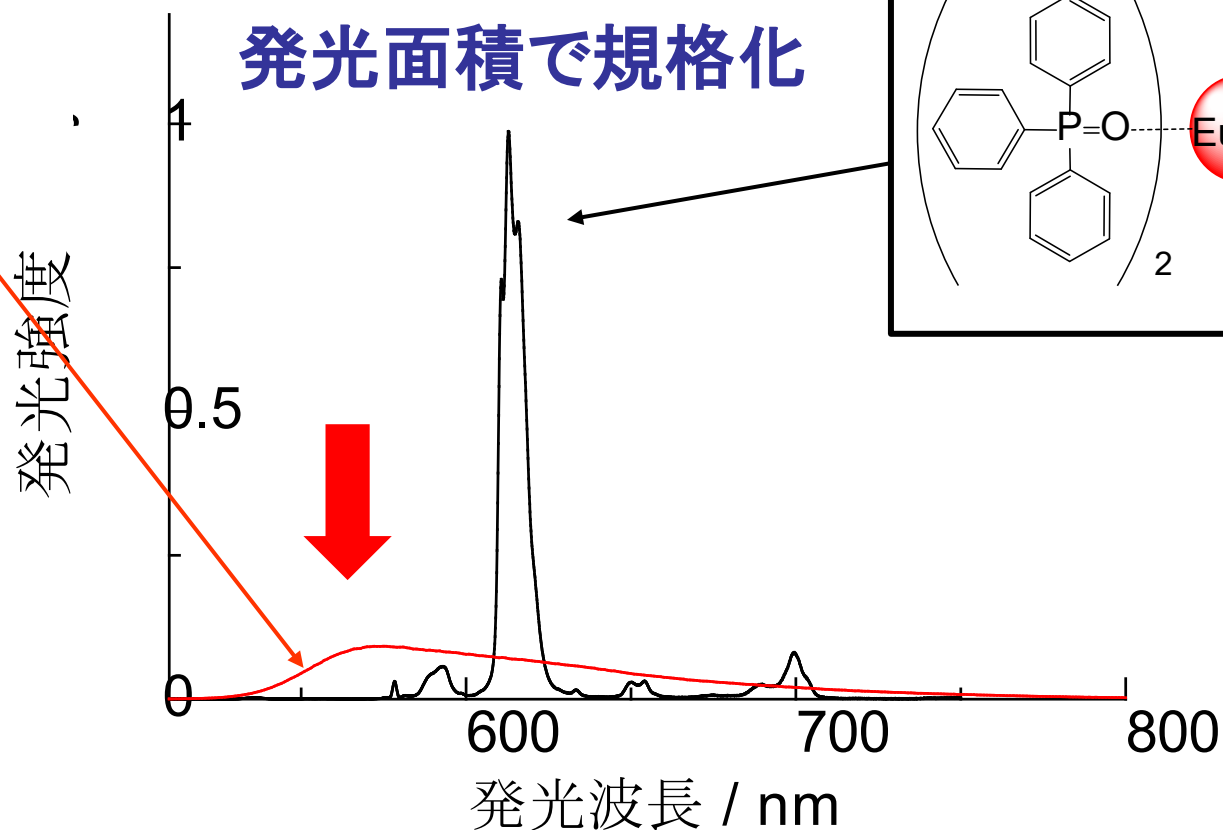
有機EL用
蛍光色素
(電荷移動発光)



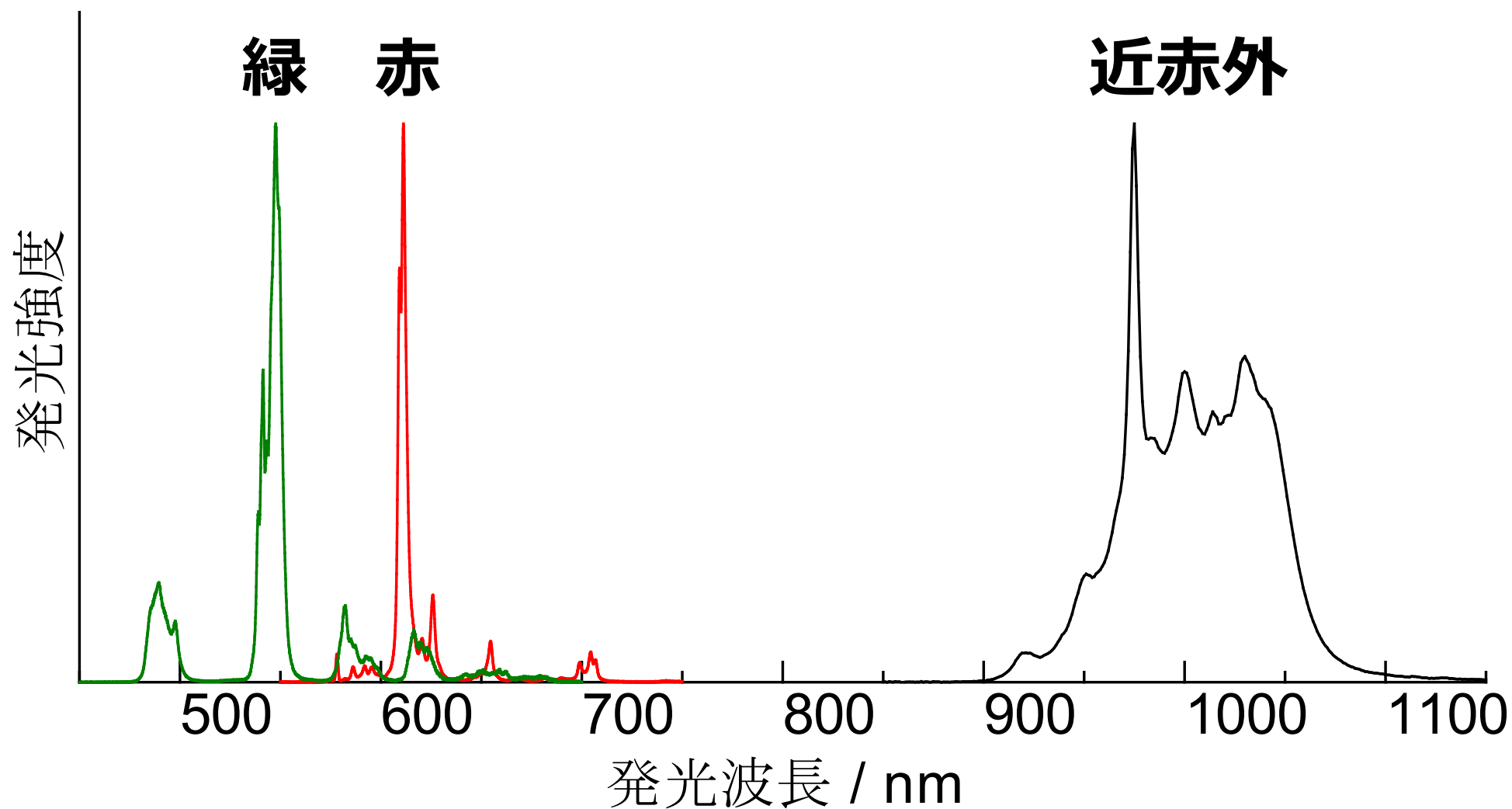
具体例

Eu(III)錯体：色純度の高い赤色発光

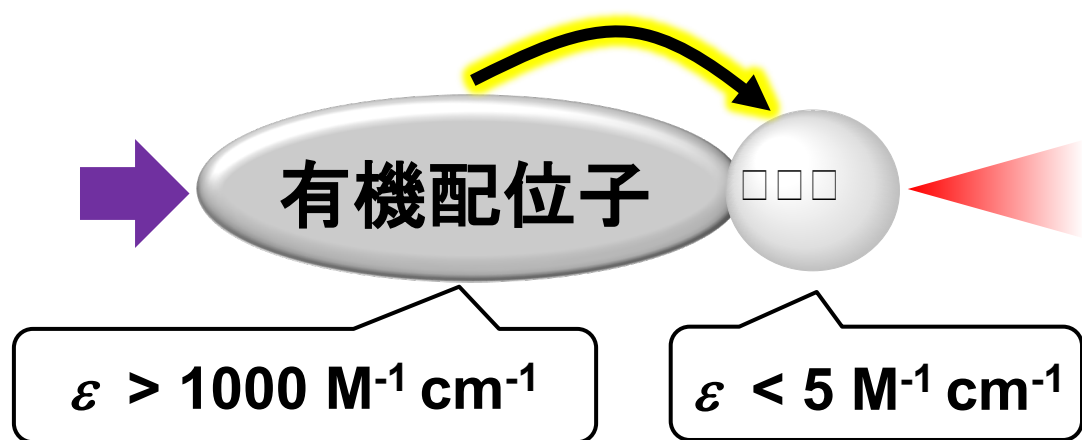
有機EL用
蛍光色素
(電荷移動発光)



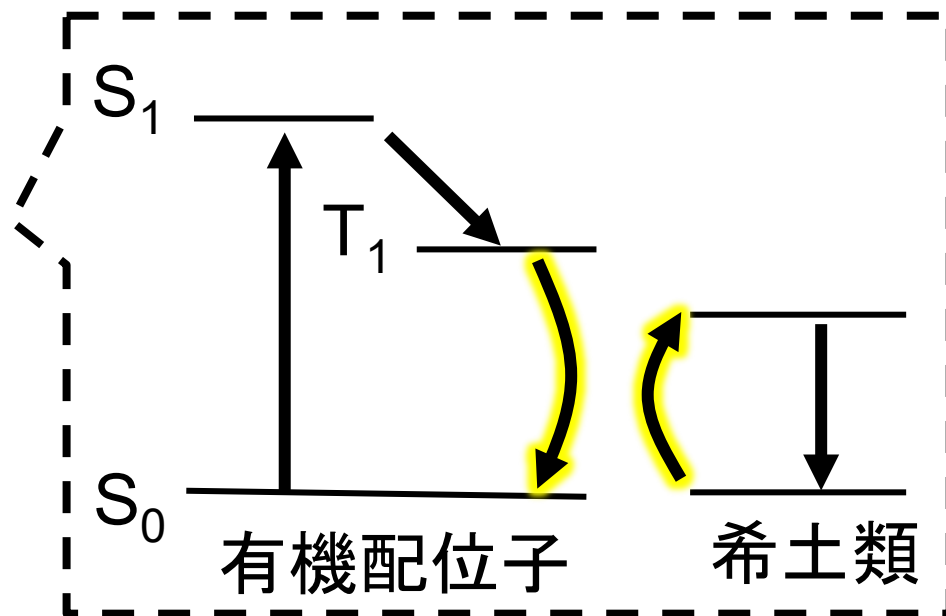
Eu、Tb、Yb発光



希土類錯体の発光機構



J.-C. G. Bünzli et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2015.

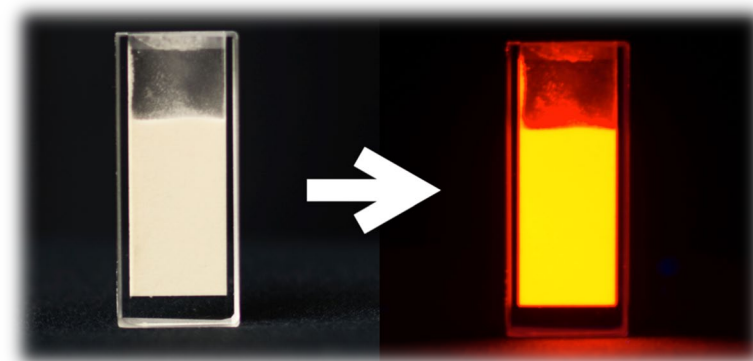


【ポイント】

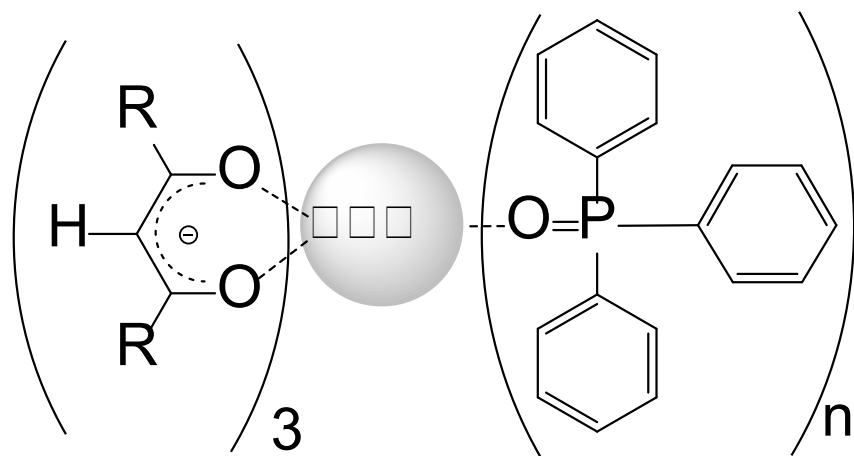
有機配位子が光を効率良く集めて、希土類(III)が強く光る

UV-off

UV-on



従来技術①

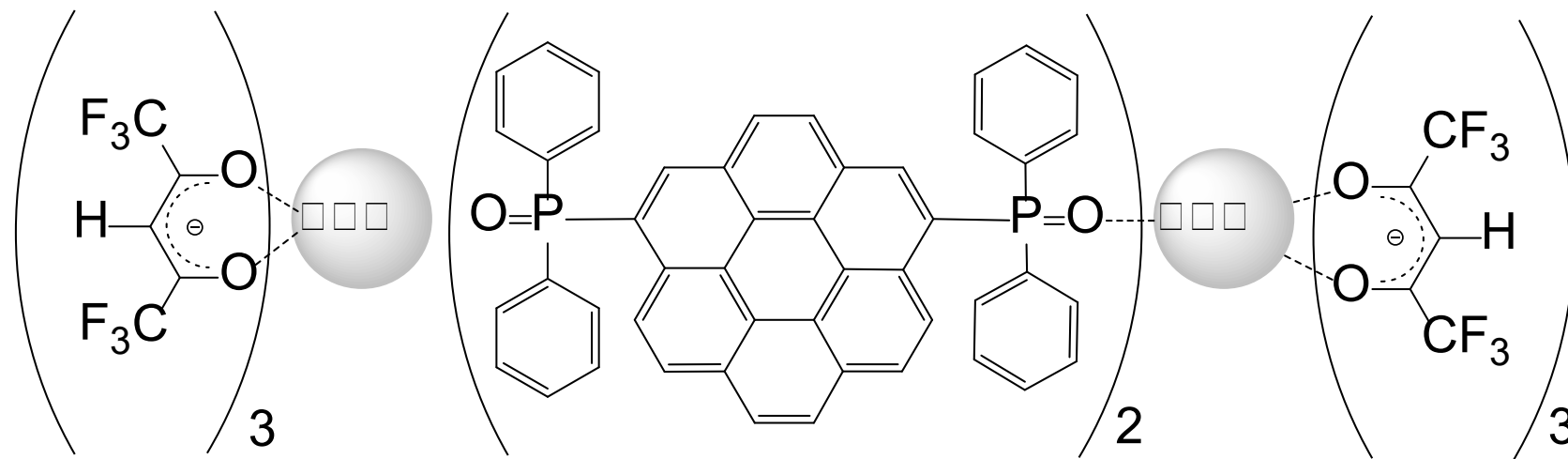


- ✓ 有機配位子→希土類(III)へ高効率でエネルギー移動
- ✓ 高い耐久性を示す分子骨格

高い発光効率を示す希土類錯体

長谷川靖哉等、特願2001-135116(特許第3897110号)
特願2001-272547(特許第3668966号)

従来技術②

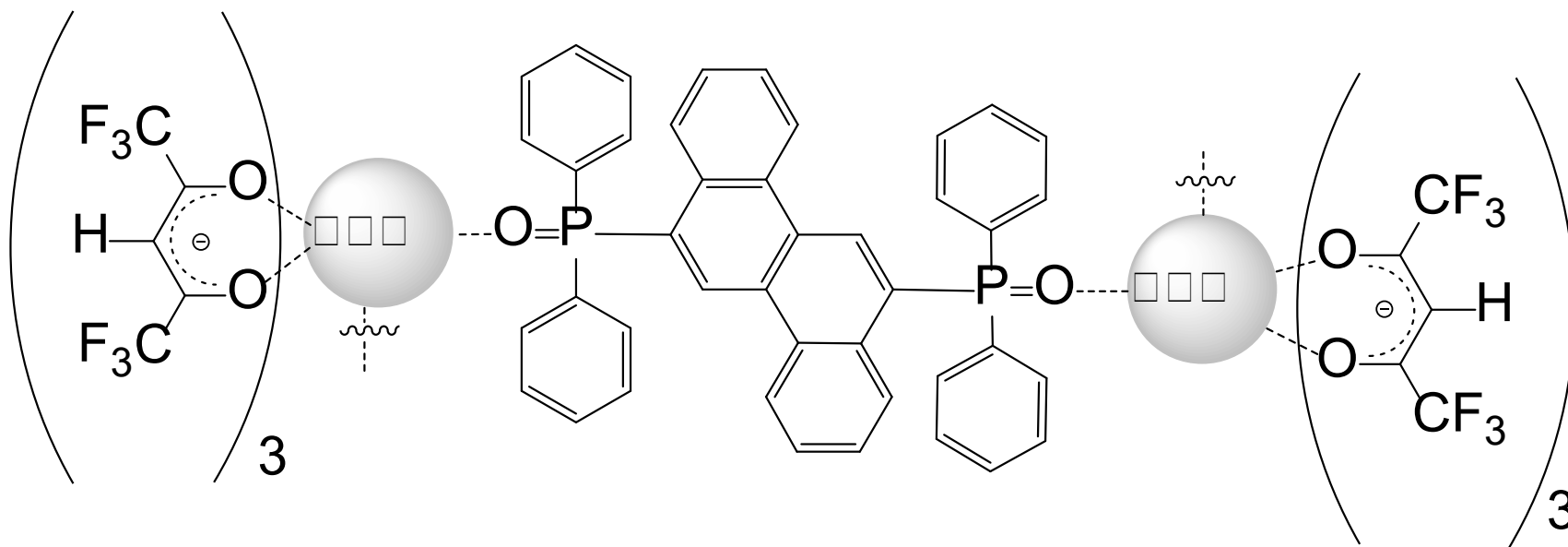


✓ 剛直で高い光吸収能力を有する分子の導入

発光輝度が大幅に向上

北川裕一等、特願2017-035043(特許第7063484号)

従来技術③



✓ 配位子の電子構造制御

温度センシング機能付与
(発光寿命変化でセンシング)

北川裕一等、特願2018-130925(特許7317376号)

従来技術とその問題点

これらの発光体は**ディスプレイ**や
様々な媒体に応答する(酸素、温度、化学物質など)
センサーとしての応用が注目されている

【センサーとしての問題点】

f-f遷移は外部環境への感度が低い

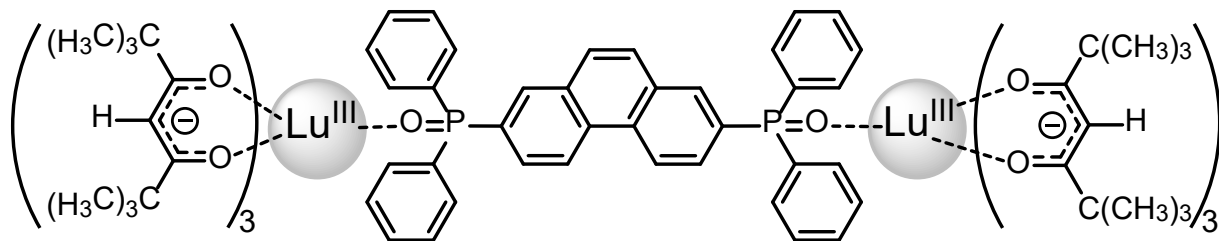
特に**酸素センシング能**が低い

酸素センサーは幅広く応用が期待されている

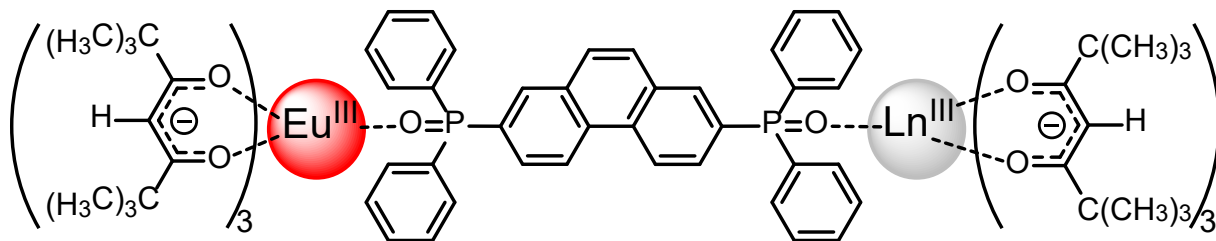
新技術-問題を解決するために

希土類錯体の混晶

□ 光らない希土類錯体



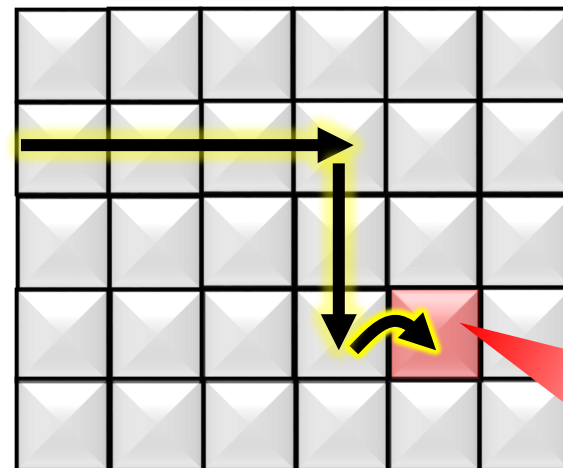
■ 光る希土類錯体



Ln = Lu or Eu

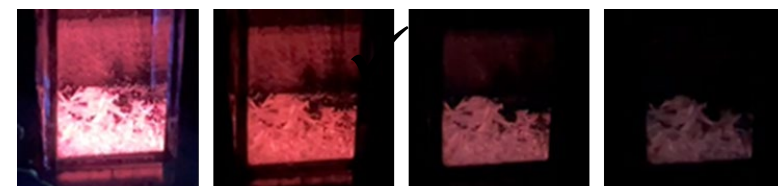
希土類混晶

(Lu:100-X%, Eu:X%)



X = 0.1の時の発光写真

UV-on → UV-off →



0.20 s 0.40 s 0.60 s

✓ 希土類混晶を用いた遅延発光システム

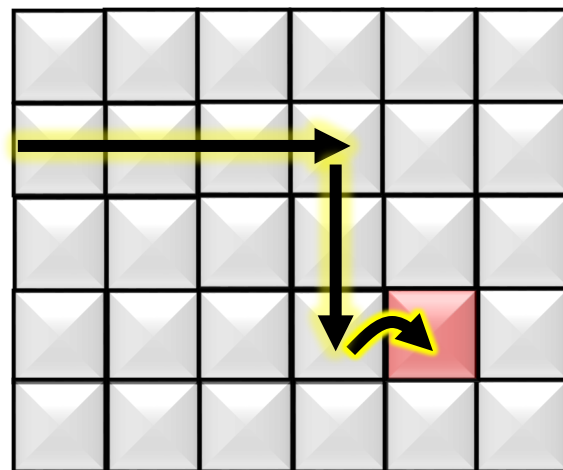
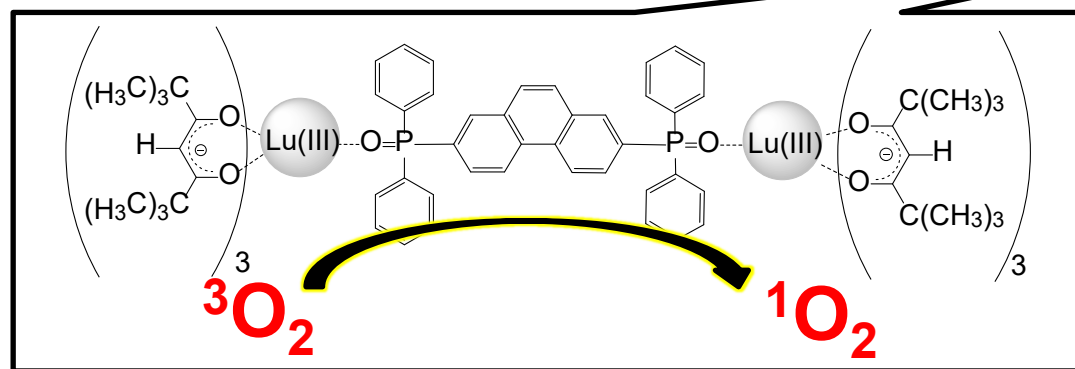
新技術-問題を解決するために

希土類混晶

- ✓ 複数錯体の**T₁状態**を介して発光 (Lu:99.9%, Eu:0.1%)
- ✓ T₁状態→**酸素(³O₂)と反応**する

混晶

(Lu:99.9%, Eu:0.1%)



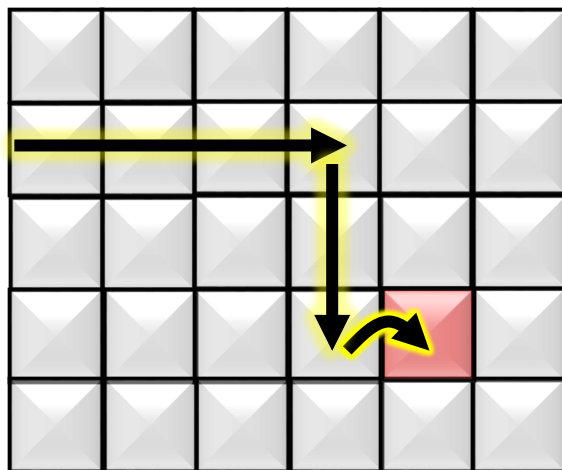
- ✓ 4f-4f発光の遅延効率が酸素濃度に依存して変化

発光寿命 : 44,000 μs (酸素 : 0 kpa) → 550 μs (酸素 : 21.3 kPa)

新しい機構に基づく**酸素センサー**

新技術-問題を解決するために

混晶
(Lu:100-X%, Eu:X%)



- ✓ Euの量(X)が低いほど遅延効率が增大
→センシング能が高くなる

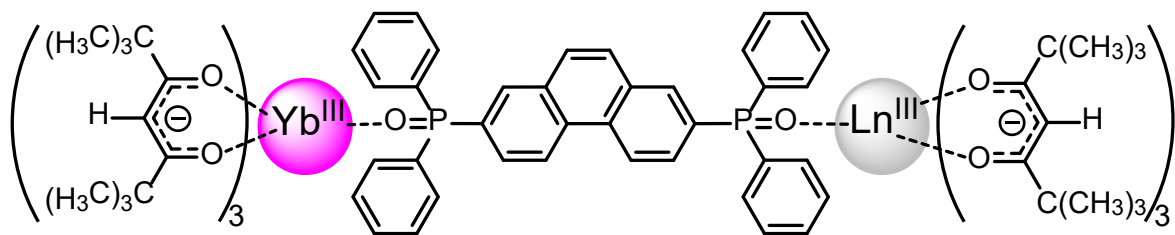
X = 1 % (発光寿命が**26倍**変化)

X = 0.1 % (発光寿命が**80倍**変化)

- ✓ 効率的なエネルギー移動により
Euの量(X)が少なくなっても発光輝度を維持

新技術

□ アクセプター : Eu → Ybへ

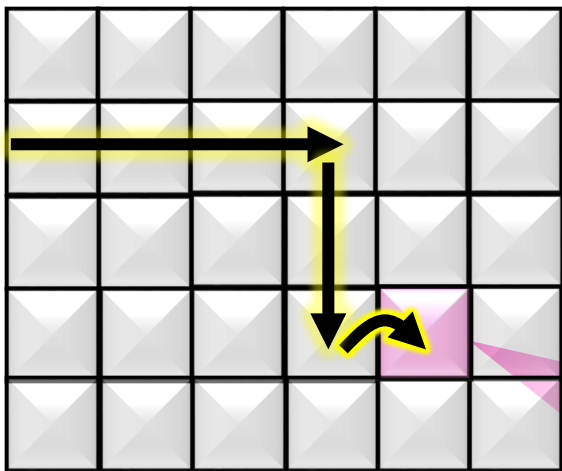


Ln = Lu or Yb

✓ Ybは4f-4f発光寿命が短い
→感度向上が期待

希土類混晶

(Lu:99%, Yb:1%)



発光寿命 : 14800 μ s (酸素0 kPa)

23.6 μ s (酸素21.3 kPa)

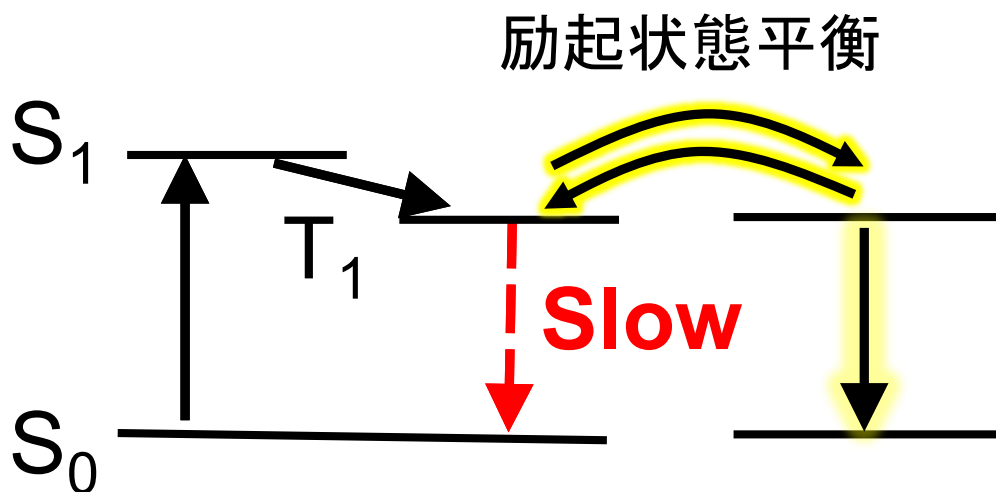
- ✓ 発光寿命が**630倍**変化
- ✓ 酸素センサー材料の従来**最高感度**
を大きく上回る

(Pdポルフィリン : 198倍変化*)

*Chem. Soc. Rev. 43, 3666 (2014).

新技術の特徴・従来技術との比較

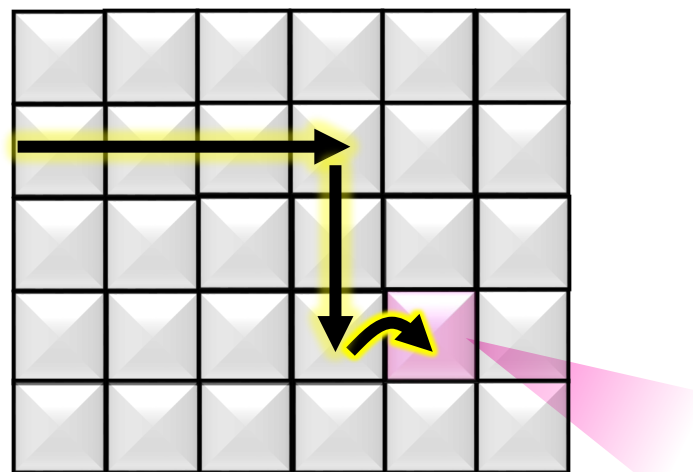
従来技術：励起状態平衡



- ✓ 配位子設計の**制約が厳しい**
(T_1 寿命が長い/ T_1 準位が発光準位と近接)
- ✓ 低感度
(発光寿命が**約1.1倍**変化)

ChemPlusChem 85, 1989-1993 (2020).

本技術：混晶の遅延発光



- ✓ 配位子設計の**制約が緩和**
(T_1 寿命が長い/ T_1 準位が発光準位より高い)
- ✓ 超高感度
(発光寿命が**~630倍**変化)

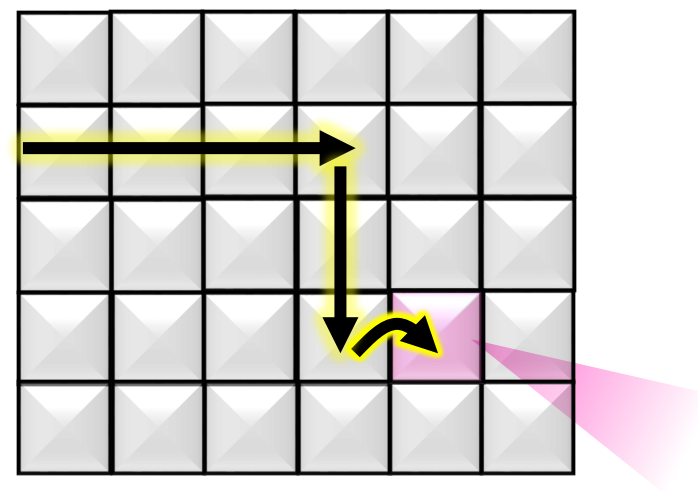
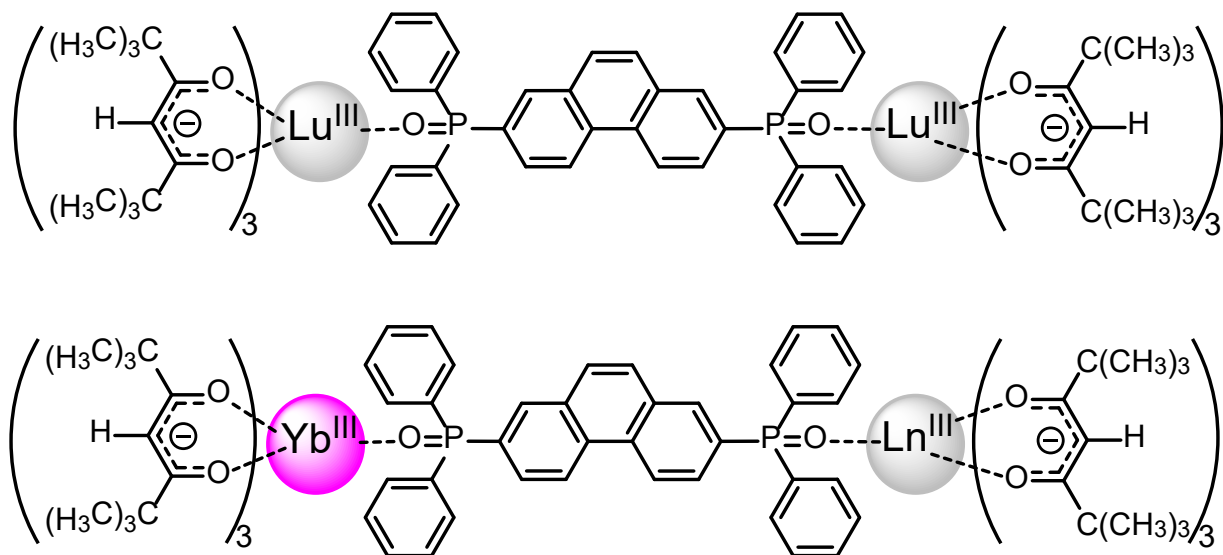
新技術の特徴・従来技術との比較

- 希土類混晶で簡単に酸素センシング能を付与
- 従来の希土類発光体の**酸素センシング感度**に
対して、**100倍以上**感度が向上
- 希土類以外も含めた全発光体と比較しても
世界最高の酸素感度特性

想定される用途

- 【医療/バイオ分野】
血中や呼気中の酸素濃度計測 など
- 【生物学/海洋/環境分野】
動植物の生理機能研究、薬物スクリーニング、
海洋微生物などの海洋システム研究、環境地球
科学への応用 など
- 【食品・産業分野、その他】
食品鮮度モニター、感圧塗料（航空機や車の
ボディ設計） など

実用化に向けた課題



- 水圏環境に適用できるシステムの構築
- 塗料化、フィルム等への部材加工
- 大量合成

企業への期待

- 本技術の社会実装に向けて、応用アイデアを一緒に取り組める企業との共同研究を希望

<対象分野>

電子産業、光産業、塗料、印刷、化学分野、航空産業、自動車産業、バイオ産業など

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 発光材料、酸素センサー、及び塗料
- 出願番号 : 特願2022-033536、PCT/JP2023/007763
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 北川裕一、中井拓真、島かおり、
庄司淳、長谷川靖哉、伏見公志

お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学協働マネージャー 星 聡

産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口

<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>