

凍ったり融けたりする発光スイッチ材料を開発

～引っかき刺激を発光で「見える化」する～

ポイント

- ・ドライヤーの熱で融け、引っかくことで結晶になる発光性白金錯体分子の開発に成功。
- ・この融解・凍結によって、発光が劇的に消えたり復活したりする。
- ・この錯体を膜にすることで、引っかき刺激を発光で「見える化」することに成功。

概要

北海道大学大学院理学研究院の吉田将己助教、小林厚志准教授、関西学院大学生命環境学部に加藤昌子教授（兼任：北海道大学大学院理学研究院 名誉教授・客員教授）、タルトゥ大学工学研究所のベルネル・サースク氏らの研究グループは、北海道大学大学院情報科学研究院の村山明宏教授らと共同で、加熱すると簡単に融けて膜になり、自由に発光を ON/OFF できる新たな白金錯体*¹ 材料を開発しました。

光る金属錯体は、省エネルギー型ディスプレイの鍵になる有機 EL や、発光で酸素濃度や外部刺激を検出するセンサーなど、次世代の光技術を支えるとても重要な分子材料です。しかし、このような光る金属錯体を膜化して大面積ディスプレイやパネルを作成しようとすると、多くの場合、高温や高真空、または多量の有機溶媒を必要とするなどの問題がありました。

そこで研究グループは、明るく光ることで知られている白金錯体の融点を下げることで、この問題の解決に取り組みました。実際に、今回研究グループが開発した光る白金錯体は 53℃ という低い温度で融けるため、家庭用ドライヤーの熱でも融けて簡単に薄い膜になります。さらに、この錯体は融けたり凍ったりすることで、発光が消えたり復活したりすることもわかりました。これを活用することで、引っかいた部分が凍結して光るという、力学刺激を「見える化」する膜を作ることに成功しました。この成果はディスプレイの簡単な作成に繋がるのみならず、周りの環境や刺激を「見える化」する光学センサーなど様々な材料への応用展開が期待できます。

なお、本研究成果は、2022 年 2 月 12 日（土）公開の Advanced Optical Materials 誌に掲載されました。



引っかき刺激を受けると凍結して光りだす錯体材料の写真（左）と、本研究のイメージ図（右）

【背景】

明るく光る発光体は、薄型テレビやスマートフォンなどに使われている有機 EL 材料から、酸素濃度を測るセンサー、また太陽光を有効活用する光触媒など、私たちの身近なところから最先端まで様々なところで活躍する材料です。特に、金属錯体と呼ばれる金属と有機物からなるハイブリッド材料は分子設計次第で高い効率で光らせることができ、またその発光色も簡単に制御できることから、効率的な発光体の基盤として注目されています。しかし、大面積ディスプレイやパネルを作るために光る金属錯体を膜化しようとする、多くの場合には高温や高真空、または多量の有機溶媒などが必要でした。

このような高温・高真空や有機溶媒を使わずに穏やかに膜化するための手段として、光る金属錯体をより低い温度で融かして液体にする研究がこれまで様々に行われてきました。ただし、その多くはあまり効率的な発光を示さず、また、そのような低融点の金属錯体の中でセンサーのように刺激で発光をコントロールできるものはほとんどありませんでした。

【研究手法】

本研究では、融点が低くて刺激に応答する発光性金属錯体を開発するために、陰イオン性の白金錯体に対して非対称な長鎖アルキル基^{*2}をもつ陽イオンを導入しました（図1）。白金錯体は明るく光りやすいことや、外部環境によって発光が変わりやすいことが知られています。この白金錯体に非対称な陽イオンを導入することで、融点が下がることや、融点を迎えても結晶化の速さが遅くなることを期待しました。

【研究成果】

今回開発した白金錯体は室温で明るい緑色発光を示しますが、熱すると 53°C という低い温度で融け、それによって発光が消えることがわかりました（図1）。このため、本錯体は家庭用ドライヤーの熱でも簡単に融かすことができ、穏やかな条件で薄い膜にすることができます（図2）。さらに、この液体は室温まで冷やしてもすぐには凍結せず「過冷却液体^{*3}」になり、一晩かけてゆっくりと凍ってふたたび明るく光るようになりました。このことから、今回開発した錯体は熱を感知して発光を ON/OFF スイッチできるということが判明しました。

さらに、このような「過冷却液体」は衝撃を与えると凍りやすいことが知られています。そこで、この錯体を融かして得られた過冷却液体の膜を引っかいたところ、その部分だけがすみやかに凍結して光るようになりました（図3）。このように、本研究のアプローチにより、発光性の膜の簡単な作製に成功したのみならず、引っかいた刺激を「見える化」することにも成功しました。

【今後への期待】

本成果では光る金属錯体に「低い温度で融けて過冷却になる」という性質を持たせることができました。今回はこの性質に「周りの環境で発光が変わる」という白金錯体の性質を合わせることで引っかき刺激を「見える化」することができましたが、光る金属錯体の性質は金属イオンや配位子を変えることで様々に変わります。そのため、他の光る金属錯体に対しても今回のような方法を使うことで、ほぼ 100%に近い超高効率の発光デバイスの簡便な作成や、温度・蒸気・磁場などの外部環境を「見える化」する光学センサーの合理的設計など、様々な光材料への応用展開が期待できます。

【謝辞】

本研究は文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究（ソフトクリスタル）」(17H06367), 「挑戦的研究(萌芽)」(18K19086), 「若手研究」(18K14232), 「基盤研究(C)」(21K05094), 及びタルトゥ大学基金の支援のもとで行われました。また, 本研究の一部は文部科学省大学機能強化促進事業「知識を創造する融合光科学研究拠点」で実施しました。なお, 本研究のイメージ図はイラストレーターの朝堀響季氏によって制作されました。

論文情報

論文名	Thermo- and Mechano-Triggered Luminescence ON/OFF Switching by Supercooled Liquid/Crystal Transition of Platinum(II) Complex Thin Films (熱及び機械的刺激により誘起される白金(II)錯体薄膜の過冷却液体/結晶転移による発光の ON/OFF スイッチング)
著者名	吉田将己 ¹ , Verner Sääsk ² , 齋藤大将 ^{1,3} , 吉村修隆 ¹ , 高山純一 ⁴ , 樋浦諭志 ⁴ , 村山明宏 ⁴ , Kaija Pöhäkö-Esko ² , 小林厚志 ¹ , 加藤昌子 ^{1,3} (¹ 北海道大学大学院理学研究院, ² タルトゥ大学工学研究所, ³ 関西学院大学生命環境学部, ⁴ 北海道大学大学院情報科学研究院)
雑誌名	Advanced Optical Materials (ドイツの光学材料専門誌)
D O I	10.1002/adom.202102614
公表日	2022 年 2 月 12 日 (土) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 助教 吉田将己 (よしだまさき)

T E L 011-706-3819 F A X 011-706-3447 メール myoshida@sci.hokudai.ac.jp

U R L <http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~cc/>

関西学院大学生命環境学部 教授 (兼任: 北海道大学大学院理学研究院 名誉教授・客員教授)

加藤昌子 (かとうまさこ)

T E L 079-565-8186 F A X 079-565-9792 メール katom@kwansei.ac.jp

U R L <https://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~katom/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

学校法人関西学院広報室 (〒662-8501 兵庫県西宮市上ヶ原一番町 1-155)

T E L 0798-54-6017 F A X 0798-51-0912 メール kg-koho@kwansei.ac.jp

【参考図】

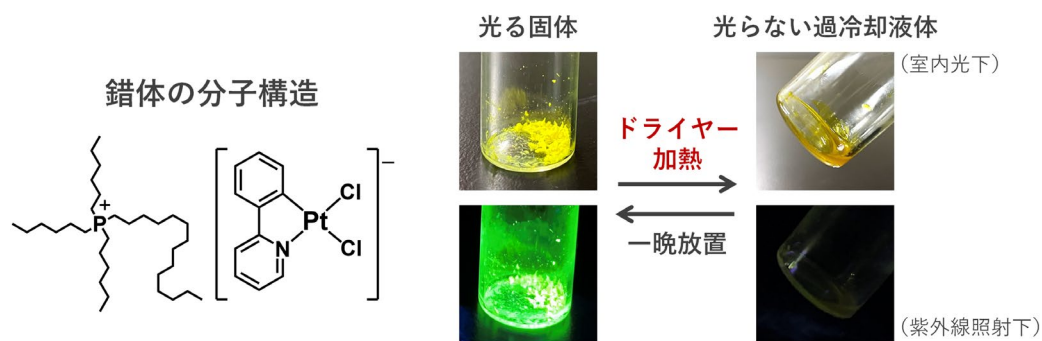


図1. 今回開発した白金錯体の分子構造（左）と、融解・凍結による発光の変化（右）

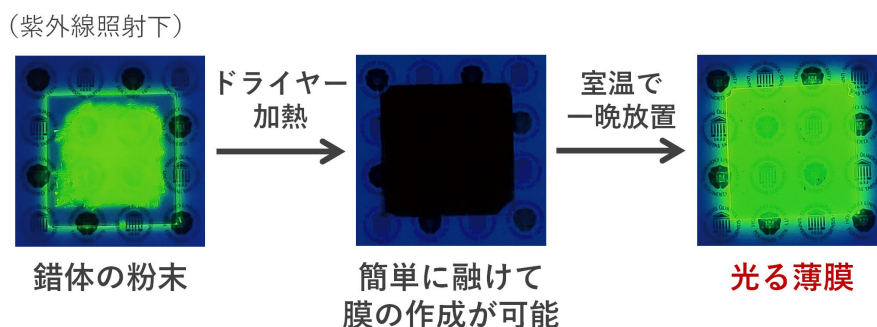


図2. ドライヤーによる加熱を使った光る薄膜の作成

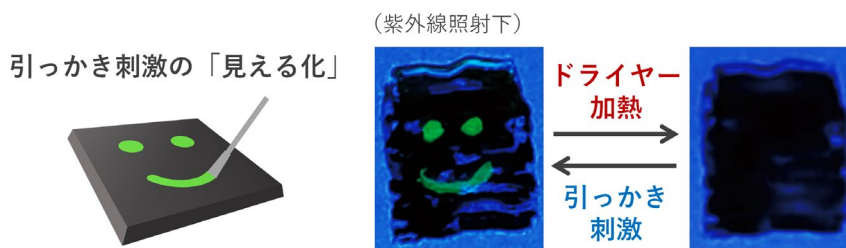


図3. 過冷却液体の凍結を利用した引っかき刺激の「見える化」

【用語解説】

- *1 錯体（金属錯体） … 金属イオンが有機分子と結合した構造を持つ化合物。金属イオン由来の機能と有機分子由来の機能とを併せ持つことから、機能性材料として様々なところで利用されている。
- *2 長鎖アルキル基 … 炭素原子（C）が CH_2 の単位の繰り返しで $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\dots$ と長くつながったような原子団のことで、通常、図1の分子構造のようにジグザグ鎖で表される（ジグザグの折れ曲がりが CH_2 、末端が CH_3 に相当）。融点の低下や分子の配列の制御などを担う。
- *3 過冷却液体 … 本来は凍結するはずの温度より低い温度でも凍結していない状態の液体のこと。衝撃などを加えることで急速に凍結することがあり、身近なところでは、よく冷やしたペットボトル内の水が開栓したときの振動の衝撃で凍り始める現象がよく知られている。