

光アップコンバージョン色素系含有セルロースナノファイバー複合膜の研究開発

Seng Vouchleang^{*1)}、佐々木 健一郎^{*2)}、山根 大和*

Research & Development of Cellulose Nanofiber Composite Films
containing Photon Upconversion Dyes System

Seng VOUCHLEANG, Kenichiro SASAKI and Hirokazu YAMANE

Abstract

Photon upconversion (UC) is a technique that converts long wavelength light with low energy into short wavelength light with high energy. In particular, conversion from near infrared (NIR) light of wavelength 800-2,500 nm to visible (Vis) light by the photon UC efficiency is expected to improve solar cell efficiency, hydrogen production by photolysis, and photomedical care. In our laboratory, we are conducting research and development of light energy conversion devices using photon UC dyes systems for the purpose of improving the efficiency of organic thin-film solar cells. In recent years, a method using triplet-triplet annihilation (TTA) mechanism has attracted attention because it can perform photon UC using relatively low intensity non-coherent light with significant efficiency. However, it is mainly observed in solution systems, and it is essential to provide photon UC dyes system of solid films for application to organic thin-film solar cells. In addition, it is required to use it in the atmosphere without performing deoxygenation treatment. In this study, in order to concentrate and immobilize the photon UC dyes system cellulose nanofiber (CNF) composite films containing photon UC dyes system were prepared using CNF prepared by TEMPO oxidation method to concentrate and immobilize the photon UC dyes, and their optical properties were investigated. By using CNF, it was confirmed that high efficiency of photon UC could be achieved with plant-derived materials that have little environmental impact.

Keywords : Photon upconversion, Dyes system, Solar cell, Triplet-triplet annihilation (TTA), Cellulose nanofiber (CNF), Composite film

1. 緒言

光アップコンバージョン(UC)とは長波長の光を短波長の光に変換する技術である。Fig.1に示されるように、UC蛍光は、長波長の光を吸収し三重項を生成する増感剤 (Sensitizer) と増感剤から三重項間エネルギー移動 (TTET) で長寿命の励起三重項を生じ、その励起三重項間消滅 (TTA) によって励起一重項を生成して蛍光を発する発光体 (Emitter) を役割分担させた2種類の色素を組み合わせる使用。もし、この光UC色素系で波長800~1,600 nmの近赤外光を可視光に効率よく変換することができれば、これまで回収できず損失していた太陽光スペクトル部分のエネルギーを利用可能な光学素子として太陽電池、光触媒及び医療等へ応用することができる^{1,2)}。この光UC色素系の研究課題は、光UC色素を濃縮・固定化して固体膜化を実現すること、溶存酸素脱気処理なしでの光UC発光の実現である。本研究では、光UC色素系を濃縮・固定化するために、光UC色素系と重合性液晶モノマーを含む低分子液晶を導入し、光重合によって高分子ネットワークを構築し、その内部に光UC色素系を閉じ込め、固体フィルム化や脱酸素処理なしの大気下での光UC発光を実現した^{1,2)}。また、本研究では、これまで、環境負荷が少ない植物由来材料の代替と光UCの高効率化を実現する目的で光UC色素を濃縮・固定化するために、TEMPO酸化法により製造されたセルロースナノファイバー (CNF) を用いた光UC色素含有CNF複合膜の作製と光学的特性を検討している。トルエン分散疎水

化CNFを使用して、光UC色素系含有CNF複合膜を検討し、溶存酸素脱気処理なし大気下での光UC発光の観測を目指してきた。

本研究では、光UC色素のCNFへの吸着量の増大を目的として、疎水化表面修飾量が異なるCNFを使用した光UC色素系含有CNF複合膜を作製し、光UC発光効率の高い光UC色素系含有CNF複合膜を構築することを検討した。

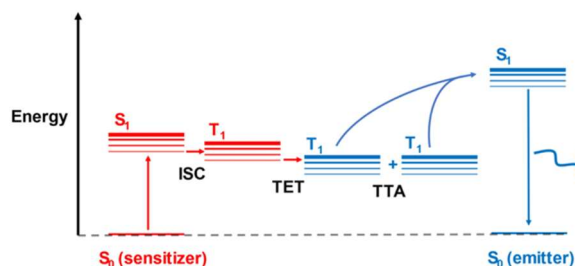


Fig.1 Simplified energy level diagram of photon upconversion process between both sensitizer and emitter dyes

2. 実験方法

2.1 光UC色素含有CNF複合膜の調製

*1)令和3年本科5年 (現:東京農工大学)

*2)日本製紙株式会社 研究開発本部 CNF 研究所

ポリフィリン誘導体色素であるSensitizer (S) モノマー Palladium (II) Protoporphyrin IX (Pd(II)PPIX)とアントラセン誘導体色素であるEmitter (E) モノマーDiallyl-biscresol anthracene BIOC-ANT-AE (BAA)を選択し、色素系(S-E)とし、TEMPO酸化セルロースナノファイバー (CNF) として全固形分2.8%、5.8%及び7.6%であるCNF2.8, CNF5.8, CNF7.6を各々加えて、光UC色素系含有CNF複合膜[(S-E)/CNF]の組成比を10/90wt%とし、これにテトラヒドロフラン(THF)を加えて混合した。その後、加熱によりTHFを除去し、光UC色素系含有CNF複合膜 [(S-E:BAA)/CNF, 10/90wt%]を調製した。

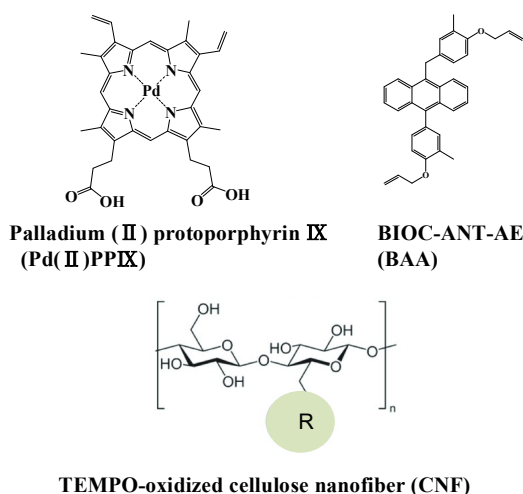


Fig.1 Chemical structures of (1) palladium (II) protoporphyrin IX (Pd(II)PPIX) as sensitizer, (2) diallyl-biscresol anthracene BIOC-ANT-AE (BAA) as emitter, (3) TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (CNF) in this study.

2.2 光UC色素系含有CNF複合膜の分光特性評価及び複合膜の光UC蛍光の相対量子収率 Φ_{UC} の算出

2.1で調製した光UC色素系含有CNF複合膜を2枚のスライドガラスとPETフィルムをスペンサーとして用いて挟み込み、測定用サンプルを作製した。このサンプルを用いて紫外-可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定を行った。また、励起波長 $\lambda_{exc} = 532$ nm、最大出力20 mW緑色レーザーを用いた発光スペクトル測定を行い、光UC蛍光の励起光強度依存性測定を行った。標準試料としてRhodamine Bを使用して、複合膜の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} を求めた。また、各光UC色素含有CNF複合膜について乾燥前と後に分光特性評価を行った。

3. 結果と考察

Fig.2は、本研究で使用した疎水化表面修飾量が異なるTEMPO酸化セルロースナノファイバー (CNF) の化学構造を確認するために測定したフーリエ変換赤外 (FT-IR) 吸

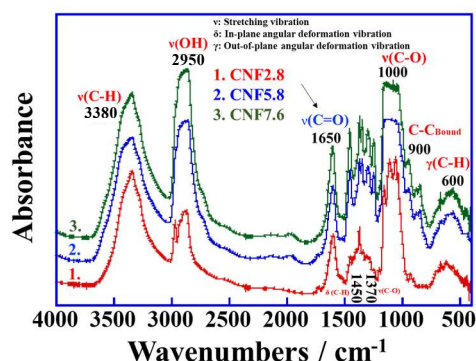


Fig.2 FT-IR spectra of (1) hydrophobic TEMPO-oxidized cellulose nanofiber CNF2.8, (2) hydrophobic TEMPO-oxidized cellulose nanofiber CNF5.8, and (3) hydrophobic TEMPO-oxidized cellulose nanofiber CNF7.6.

Table 1 FT-IR absorption peak intensity ratio as C-H standard.

Sample	C-H(Standard) (cm ⁻¹)	O-H (cm ⁻¹)	C=O (cm ⁻¹)
CNF2.8	1	1	1
CNF5.8	1	1.65	1.91
CNF7.6	1	1.54	2.09

収スペクトルである。各々のピークはCNFに存在する官能基に対応する。使用したCNFは、セルロース固有の吸収ピークに加えて、2,270 cm⁻¹にカルボキシレート基 (COO⁻) のC=O逆対称伸縮振動に基づく吸収ピークも観測され、TEMPO酸化処理されていることが確認された。**Table 1**より、**Fig.2**の吸収ピーク高さを比較した結果、CNF2.8, CNF5.8, 及びCNF7.6の順にTEMPO酸化処理修飾量が多くなることが観測され、CNF 7.6は一番修飾されていることが観測された。

Fig.3は光UC色素系含有CNF複合膜[(S-E:BAA)/CNF, 10/90wt%]の

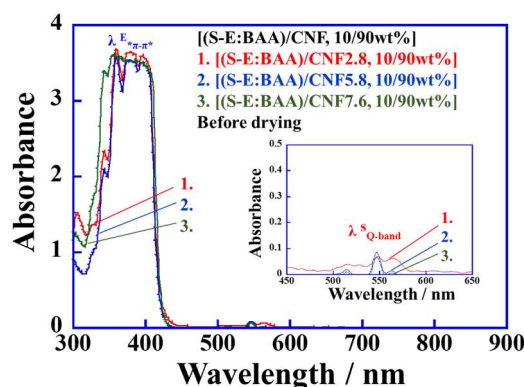
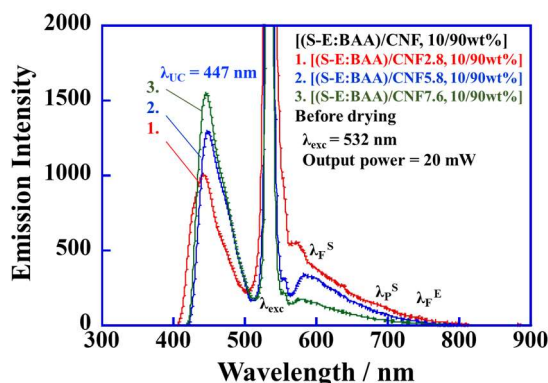


Fig.3 UV-Vis absorption spectra of (1) [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%], (2) [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] composite films and (3) [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] composite films before drying.



紫外・可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルであり、増感色素の吸収波長

Fig.4 Emission spectra of (1) [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%] (2) [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] and (3) [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] composite films before drying, in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

領域である Q-band 領域を拡大して示している。曲線 1 は [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%] 複合膜、曲線 2 は [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] 複合膜、及び曲線 3 は [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] 複合膜の経時乾燥前の吸収スペクトルである。測定結果から、全ての複合膜の吸収ピークには、大きな差は観測されなかった。 $\lambda = 500 \sim 580$ nm の波長域において Pd(II)PPIX の Q-Band に基づく吸収ピークが確認された。この結果から、 $\lambda = 515$ nm, 548 nm, 567 nm を励起光波長 λ_{exc} として蛍光測定を行った。

各々の光 UC 色素系含有 CNF の複合膜の外観から、光 UC 色素系吸着量に差が認められ、CNF2.8, CNF5.8, CNF7.6 を使用した複合膜の順に着色濃度が高いことが確認された。

Fig.4 は励起波長 $\lambda_{exc} = 532$ nm 励起強度 20 mW 緑レーザー励起により測定した (1) [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%] 複合膜、(2) [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] 複合膜、及び (3) [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] 複合膜の乾燥前の発光スペクトルである。全てのサンプルにおいて乾燥前に波長領域 400 ~ 500 nm 付近で光 UC 蛍光が観測された。3 種類の乾燥前 [(S-E:BAA)/CNF, 10/90wt%] 複合膜を比較すると、CNF の疎水化が低くなると光 UC 蛍光強度が減少していることが確認された。また、先行の研究結果よりも、光 UC 蛍光

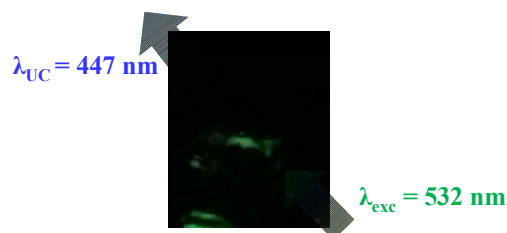


Photo.1 Photon UC fluorescence of [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] composite film in air during photoexcitation by green laser ($\lambda_{exc} = 532$ nm, 20 mW).

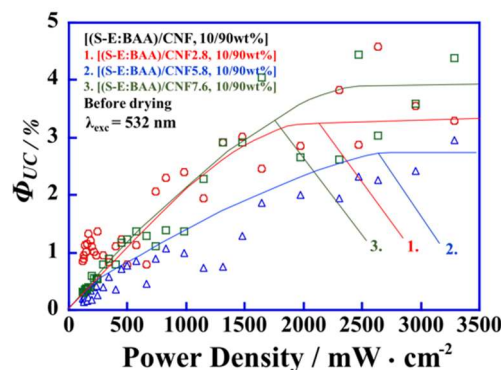


Fig.5 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (1) [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%] (2) [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] and (3) [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] composite films before drying in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

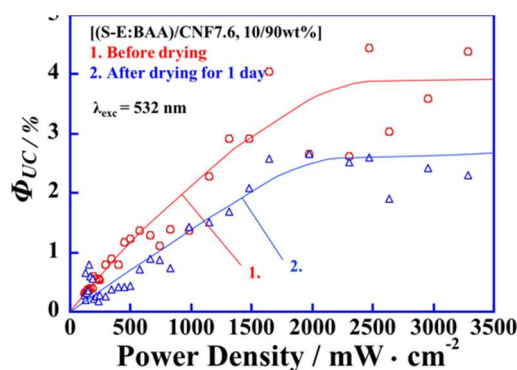


Fig.6 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] composite films (1) before and (2) after drying, in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

強度が増大した。**Photo.1** は、光重合後の [(S-E)/E8/LCM, 10/80/10 wt%] 複合膜に励起波長 532 nm, 出力 20 mW 緑レーザーを照射した時の発光の様子である。波長 $\lambda_{UC} = 447$ nm 光 UC 蛍光が確認された

Fig.5 は励起波長 $\lambda_{exc} = 532$ nm 緑レーザー励起により測定し、相対量子収率、 Φ_{UC} を算出した (1) [(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%] 複合膜、(2) [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%] 複合膜、及び (3) [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] 複合膜の乾燥前の光 UC 蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} の励起レーザー強度依存性の測定結果である。乾燥前の場合、複合膜 3、複合膜 2、複合膜 1 の順に相対量子収率、 Φ_{UC} が高いことが確認された。

Fig.6 は [(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%] 複合膜の真空乾燥前後の各複合膜の光 UC 蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} の励起レーザー強度依存性の測定結果である。乾燥後の複合膜 2 が乾燥前の複合膜 1 に比べて相対量子収率が低くなっている

ることが確認された。その原因は、乾燥後の複合膜は硬くなるため、色素分子が動きにくく、発光体色素2分子間衝突の減少によりTTA機構が低下すること、または異種色素分子同士の電子移動(Dexter)効率の低下よりTTET機構が低下することが考えられる。

4. 結言

光UC色素系含有CNF複合膜を作製し、固体フィルム化や脱酸素処理なし且つ大気下での光UC発光を確認した。光UC色素系含有CNF複合膜[(S-E:BAA)/CNF2.8, 10/90wt%], [(S-E:BAA)/CNF5.8, 10/90wt%], 及び[(S-E:BAA)/CNF7.6, 10/90wt%], 3つの複合膜は乾燥前後において光UC発光が確認され、乾燥後において光UC発光強度が減少した。疎水化表面修飾量の一番高いCNF7.6を使用した複合膜は、光UC蛍光の相対量子収率約4%を観測した。疎水化表面修飾量が高いTEMPO酸化されたセルロースナノファイバー(TOCN)ほど、高効率光UC蛍光が得られることが確認された。

参考文献

- (1) Tanya N. Singh-Rachford, Felix N. Castellano, "Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation", *Coordination Chemistry Reviews* **254**, 2560-2573 (2010).
- (2) Jacopo Pedrini and Angelo Monguzzi, "Recent advances in the application triplet-triplet annihilation-based photon upconversion systems to solar technologies", *J. Photon. Energy* **8**(2), 022005 (2017).
- (3) N. Yanai, N. Kimizuka, "New Triplet Sensitization Route for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-t-Triplet Absorption", *Acc. Chem. Res.* 2017, **50**, 2487-2495.
- (4) M. Kawahara, Y. Yamasaki, T. Nagamura, and H. Yamane, "Construction of Photon Upconversion System with the Red - Yellow Wavelength Conversion Function", *Annual Meeting on Photochemistry 2014*, **1C20** (2014).
- (5) Hirokazu Yamane, Mayo Kawahara, Genta Takatoki, Masataka Taguchi, Yasuhiro Yamasaki, and Toshihiko Nagamura, "Photon Upconversion Dyes System with Red to Yellow Wavelength Conversion Function", *IEICE Transactions* **102-C**(2), 107-112 (2019).
- (5) 櫻井 栞, 世木 彩佳, 堀 直人, 高時 元汰, 田口 正崇, 山崎 康寛, 長村 利彦, 山根 大和, "ヘテロ元素含有新規フタロシアニン誘導体色素を用いた光アップコンバージョン色素", *北九州高専工業高等専門学校研究報告* (**53**) 57-60 2020年1月.
- (6) Shiori Sakurai, Mio Yamauchi, Genta Takatoki, Yasutaka Urata, Hidekazu Konish, Hirokazu Yamane, "Optical Energy Conversion Films with Photon Upconversion Dyes System", *Polymer Preprints, Japan* 1Pd042, **Vol. 69, No.1** (2020).
- (7) Kazuki Shirakata, Shiori Sakurai, Mio Yamauchi, Genta Takatoki, Yasutaka Urata, Hidekazu Konishi, and Hirokazu Yamane, "(Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System", *30th Annual Meeting of MRS-J*, 2323 **P-10-021**(2020).
- (8) 浦田 恭聖, 高時 元汰, 小西 秀和, 長村 利彦, 山根 大和, 発光体色素含有多岐共重合体を用いた光アップコンバージョン色素系の研究開発, *北九州高専工業高等専門学校研究報告* (**54**) 33-37 2021年1月.
- (9) Rina Hisatsugu, Ryo Ohira, Kazuki Shirakata, Mio Yamauchi, Genta Takatoki, Masataka Taguchi, Yasutaka Urata, Hirokazu Yamane, "Optical Characteristics of Optical Energy Conversion Films with Photon Upconversion Dyes System", *Polymer Preprints, Japan* 2N09, **Vol. 70, No.2** (2021).
- (10) Ryo Ohira and Hirokazu Yamane, "Optical Characteristics of Photon Upconversion Dyes System with Novel Anthracene Derivative Emitter Dye", *31th Annual Meeting of MRS-J*, 2447 **N-P14-016** (2021).
- (11) 高時 元汰, 浦田 恭聖, 小西 秀和, 山根 大和, 光アップコンバージョン色素系含有(高分子/液晶)複合膜, *北九州高専工業高等専門学校研究報告* (**55**) 35-38 2022年1月.
- (12) Saki Iida, Ryo Ohira, Hidekazu Konishi, and Hirokazu Yamane, "Photon Upconversion Dyes System with Novel Anthracene Derivative Emitter Dye", *59st Kyushu Joint Symposium of Chemistry Related Branches*, **PC-1-032**, p.28 (2022).
- (13) Rina Hisatsugu, Hidekazu Konishi, and Hirokazu Yamane, "Wavelength Conversion (Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System", *59st Kyushu Joint Symposium of Chemistry Related Branches*, **PF-3-045**, p.59 (2022).
- (14) 久次 里奈, 白潟 和樹, 山内 美緒, 小西 秀和, 山根 大和, 光アップコンバージョン色素系含有(高分子/液晶)複合膜を用いた光エネルギー変換素子の研究開発, *北九州高専工業高等専門学校研究報告* (**56**) 37-40 2023年1月.

(2023年10月31日 受理)