

光エネルギー変換フォトンアップコンバージョン色素系含有

(高分子/液晶) 複合膜の重合性液晶モノマー種依存性

白潟 和樹^{*1)}, 久次 里奈^{*1)}, 小西 秀和^{*2)}, 山根 大和*

Dependence of (Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System for Light Energy Conversion on Polymerizable Liquid Crystal Monomer Species

Kazuki SHIRAKATA, Rina HISATSUGU, Hidekazu KONISHI, and Hirokazu YAMANE

Abstract

Photon Upconversion (UC) is a technique to convert long wavelength light into short wavelength light. In recent years, a method of using triplet-triplet annihilation (TTA) has attached significant attention because it can perform photon UC using relatively low intensity light with significant efficiency. However, it's mainly observed in solution systems and it's essential to provide photon UC dyes system of solid films for application to organic semiconductors such as organic thin film solar cells, photocatalysts and photomedicine for medical bioimaging. In addition to this, it is required to be used as a film in atmosphere without deoxidization treatment. In this study, in order to concentrate and immobilise the photon UC dyes system, we constructed (polymer/liquid crystals) composite films with the photon UC dyes system. In order to improve film formability and increase the efficiency of photon UC emission intensity dramatically, we have changed the type of the liquid crystal monomer from monofunctional to bifunctional photo-polymerizable liquid crystal monomers and optimized the composition ratio of (polymer/liquid crystals) composite films with the photon UC dyes. Also, for higher efficiency of the composite films, composite films using the multiple bifunctional monomers with different alkyl chain lengths were fabricated and their optical properties were investigated.

Keywords : Photon upconversion, Dyes system, Solar cell, Triplet-triplet annihilation (TTA), (Polymer/liquid crystals) 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。光 UC 色素系による光 UC 蛍光は、長波長の光を吸収し効率的に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、さらに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使用。もし、この光アップコンバージョン色素系で 800 nm ~ 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、従来回収できずに損失していた太陽光スペクトルの長波長のエネルギー部分が利用可能となり、太陽電池や光触媒、光医療等バイオイメージングへの応用が出来ると期待されている。この光 UC 色素系の開発課題としては、これまでは主に溶液系での観測であり、空気中の酸素によって光 UC 色素間のエネルギー移動が阻害されてしまうことから、実用化のためには固体フィルム化が必要であり、また溶存酸素の脱気処理なしで大気下での利用の実現が望まれる。本研究では、光 UC 色素を濃縮・固定化するために光 UC 色素系に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、その液晶相に光 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。また、製膜性の向上や光 UC 発光の高効率化のため、重合性液晶モノマーの種類を 1 官能光重合性液晶モノマーから 2 官能光重合性液晶モノマーに変え作製した、光 UC 色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜の組成比の最適化等を検討してきた (Fig.1)。

本研究では、更なる製膜性の向上と光 UC 発光の高効率化を実現する目的で、アルキル鎖長を変えた種々の 2 官能光重合性液晶モノマーを使用した光 UC 色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜を作製し、その光学特性を検討した。

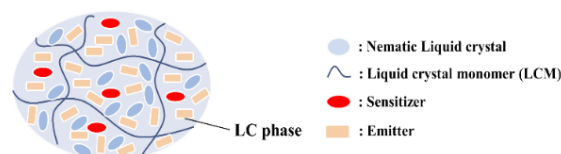


Fig.1 Schematic illustration of (polymer/LCs) composite film containing photon UC dyes system.

2. 実験方法

2.1 光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合系の作製

*1) 令和5年専攻科2年

*2) 旭有機材株式会社 樹脂事業部
電子材料部 技術グループ

Sensitizer モノマーとして Palladium(II)Protoporphyrin-IX (Pd(II)PPIX)及び Emitter モノマーとしてアントラセン誘導体色素 BIOC-ANT-AE (BAA)を1:50 のモル比で色素系(S-E)とし、(S-E)、低分子混合液晶 E44、2 官能光重合性液晶モノマーM1 を任意の重量比でサンプル瓶に秤量し、THF を約 1 ml 加え 4 つの成分を混合し、混合溶液とした。その後、303 K で加熱乾燥し、THF を除去し[(S-E)/ E44 / M1]複合系とした。また、複合系及び複合膜の組成比依存性を確認するために、光 UC 色素系含有[(S-E)/E44/M1]複合系の組成比を、10/40/50、10/50/40、10/60/30、10/70/20、10/80/10wt%の計 5 つの複合系を調製した。また、2 官能性モノマーM1 に代わり、アルキル鎖鎖長の異なる RM257 及び RM82 を使用した複合系[(S-E)/E44/RM257]及び[(S-E)/E44/RM82]を 10/70/20wt%の組成比で同様に調製した。

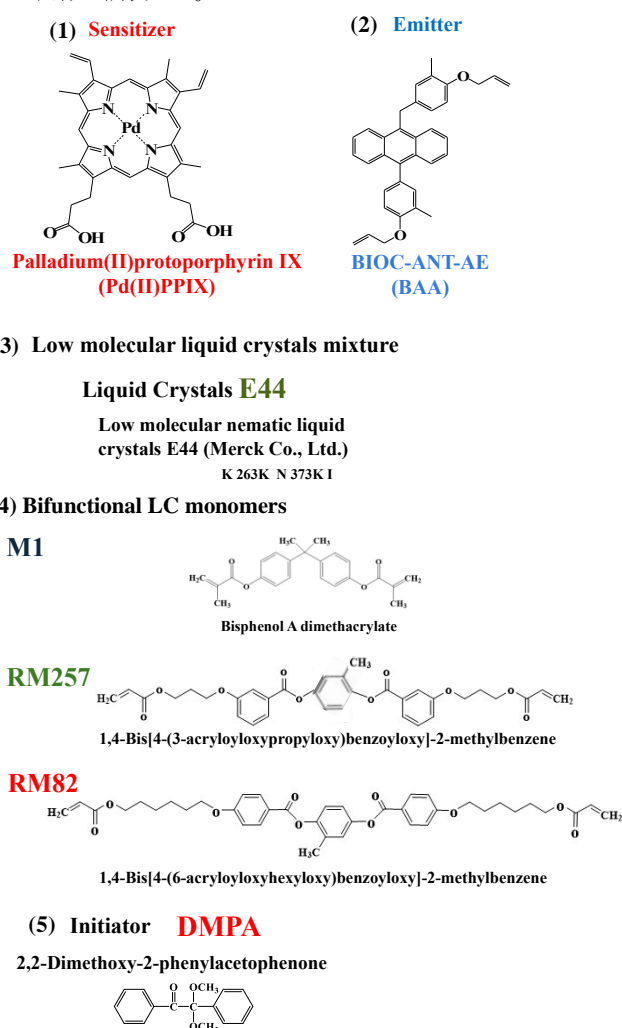


Fig.2 Chemical structures of (1) palladium (II) protoporphyrin IX (Pd (II) PPIX) as sensitizer, (2) diallyl-bisresol anthracene BIOC-ANT-AE (BAA) as emitter, (3) low molecular nematic liquid crystals (E44), (4) bifunctional LC monomers, (M1, RM257, RM82), (5) initiator (DMPA) in this study.

2.2 光 UC 色素系含有 (高分子/液晶) 複合系の分光特性評価

2.1 で調製したサンプルを 2 枚のスライドガラスと PET フィームをスペーサーとして用いて挟み込み、光 UC 色素系含有 (高分子/液晶) 複合系を作製した。この複合系を用いて紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定を行った。

2.3 光重合による光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜の作製及びその分光特性評価

測定用サンプルの光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合系に 365 nm の光を 30 min 照射し、光重合して光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜を調製した。このサンプルを用いて 2.2 と同様に分光特性評価を行った。

2.4 光重合による光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜の作製及びその分光特性評価

測定標準試料として Rhodamine B の量子収率、 Φ_R を測定し、以下の(1)式を用いて光重合前後の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} を求めた。 A は吸光度、 I は積分強度、 n は屈折率を示す。添え字の UC は光UC色素系の試料を表し、 r は標準試料を示す。

$$\Phi_{UC} = 2\Phi_r \left(\frac{A_r}{A_x} \right) \left(\frac{I_x}{I_r} \right) \left(\frac{n_x}{n_r} \right)^2 \quad (1)$$

3. 結果と考察

アルキル鎖長を変化させた 3 種の 2 官能重合性液晶モノマーを使用した全ての複合膜において、色素系 10 wt%、液晶 70 wt%、液晶性モノマー 20 wt% の比率の複合膜が、最も高い光 UC 蛍光を示した。複合膜に発現する光 UC の 2 官能重合性液晶モノマーの分子鎖長依存を調べるために、色素系を 10 wt%、流動性を持たせるための液晶を 70 wt%、高分子ネットワークを形成させるための重合性液晶性モノマーを 20 wt% に固定し、サンプルを作製し複合系とした。また、こちらの複合系を光重合させ固定化したものを複合膜とした。

Fig.3 は (1) 2 官能重合性液晶モノマー M1 を使用した [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] 複合系、(2) 2 官能重合性液晶モノマー RM257 を使用した [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] 複合系及び (3) 2 官能重合性液晶モノマー RM82 を使用した [(S-

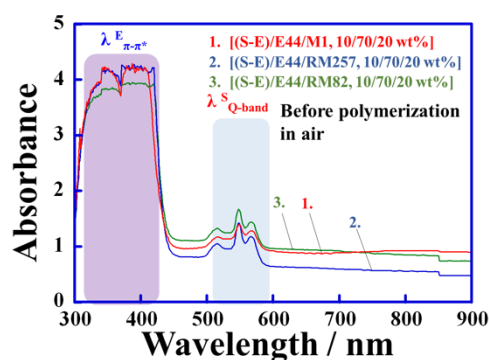


Fig.3 UV-Vis absorption spectra of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite systems in air.

E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] 複合系の紫外・可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルである。測定結果より、2官能重合性液晶モノマーを使用した光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合系は、発光体色素に起因する吸収波長領域 $\lambda = 300 \sim 400$ nmにおいて吸収波長ピーク $\lambda = 350$ nm, 370 nm, 392 nmが確認された。また、増感剤色素Pd(II)PPIXのQバンドに起因する吸収波長領域 $\lambda = 500 \sim 600$ nmにおいて吸収ピーク $\lambda = 515$ nm, 548 nm, 567 nmの3つが確認された。観測された吸収ピークを励起波長として蛍光スペクトル測定を行った。

Fig.4は (1) 2官能重合性液晶モノマーM1を使用した[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] 複合膜, (2) 2官能重合性液晶モノマーRM257を使用した[(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] 複合膜及び (3) 2官能重合性液晶モノマーRM82を使用した[(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] 複合膜の紫外・可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルである。測定結果より、2官能重合性液晶モノマーを使用した光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜は、発光体色素に起因する吸収波長領域 $\lambda = 300 \sim 400$ nmにおいて吸収波長ピーク $\lambda = 350$ nm, 370 nm, 392 nmが確認された。また、増感剤色素Pd(II)PPIXのQバンドに起因する吸収波長領域 $\lambda = 500 \sim 600$ nmにおいて吸収ピーク $\lambda = 515$ nm, 548 nm, 567 nmの3つが確認された。観測された吸収ピークを励起波長として蛍光スペクトル測定を行った。

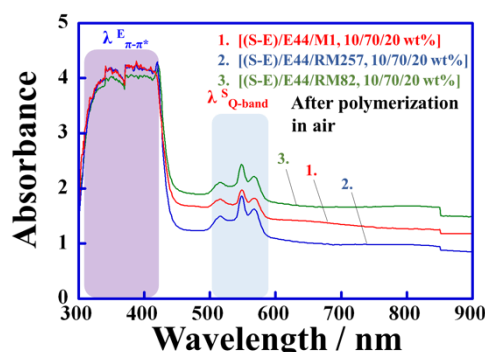


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite films in air.

Fig.5は光重合前の (1) 2官能重合性液晶モノマーM1を使用した[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] 複合膜, (2) 2官能重合性液晶モノマーRM257を使用した[(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] 複合膜及び (3) 2官能重合性液晶モノマーRM82を使用した[(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] 複合系の $\lambda_{exc} = 532$ nmを励起光波長とするレーザー励起による発光スペクトルの測定結果である。波長域400~500 nmの発光ピークは光UC蛍光を示し、また、580 ~ 620 nm及び640 ~ 740 nmの発光ピークは各々Sensitizerの蛍光及び燐光, 760 ~ 840 nmの発光ピークはEmitterの燐光である。測定結果より、3つの複合膜を比較し[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]複合膜 (複合膜1) が最も光UC蛍光強度が高いことが確認された。これは、高分子ネットワークが多くなるに従い、光散乱による光の取り込み量が増大することと色素分子

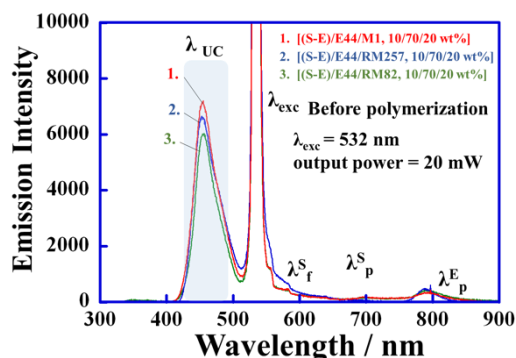


Fig.5 Emission spectra of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite systems with photon UC dyes system under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

間がネットワークにより空間的に分断され、エネルギー移動が起こりにくくなることが均衡した結果と考えられる。

Fig.6は光重合後のアルキル鎖長の異なる3種類の2官能液晶性モノマーを導入した光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合膜, (1)[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] (複合膜1), (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] (複合膜2) 及び (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] (複合膜3) の $\lambda_{exc} = 532$ nmを励起光波長とするレーザー励起による発光スペクトル測定結果である。測定結果から、最も分子鎖長の短いM1を用いた複合膜1が最も高い光UC蛍光を示し、次いでRM257を用いた複合膜2, 最も長い分子鎖長を持つRM82を用いた複合膜3の順となることが確認された。

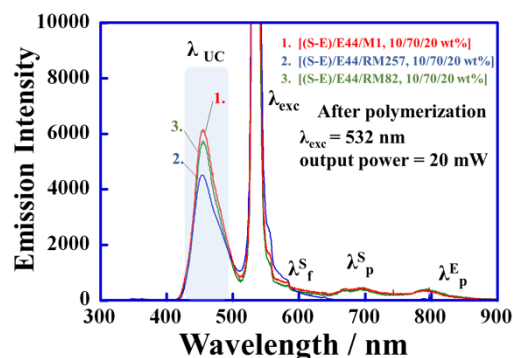


Fig.6 Emission spectra of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite films with photon UC dyes system under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Fig.7は、[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] (複合膜1) に発現した光UC蛍光をグリーンカットフィルターS76-BG25を通じて観察した写真である。

Fig.8及Table 1は分子鎖長の異なる3種類の2官能液晶性モノマーを導入した光UC色素系含有 (高分子/液晶) 複合系(1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%]の光UC蛍光相対量子収率, Φ_{UC} の励起レーザー強度依存性の測定結果である。

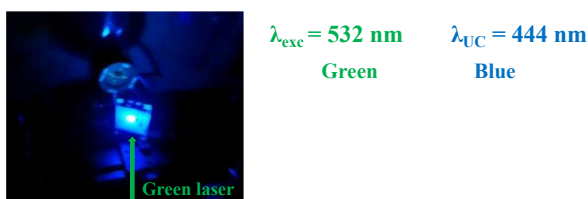


Fig.7 The photograph is the observation of photon UC fluorescence of the [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%] composite films without deoxygenation in the atmosphere through a green-cut blue transmission

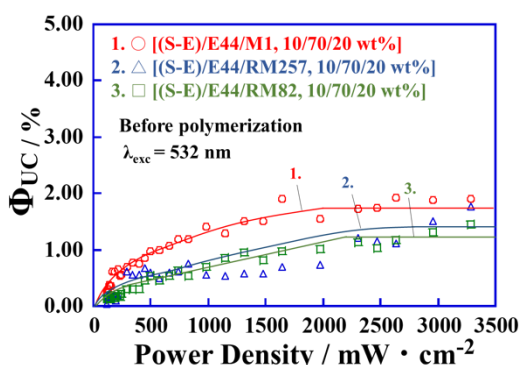


Fig.8 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite systems with photon UC dyes system after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Table 1 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite systems with photon UC dyes system after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Sample	$\Phi_{UC} / \%$
1. [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]	1.83
2. [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%]	1.35
3. [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%]	1.31

各複合膜を比較して, [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]複合系 (曲線1)が最も高い $\Phi_{UC}=1.83\%$ を示した。

Fig.9及び**Table 2**は分子鎖長の異なる3種類の2官能液晶性モノマーを導入した光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜 (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] 及び (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%]の光UC蛍光相対量子収率, Φ_{UC} の励起レーザー強度依存性の測定結果である。各複合膜を比較して, [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]複合膜 (曲線1)が最も高い $\Phi_{UC}=2.03\%$ を示した。これはもっと

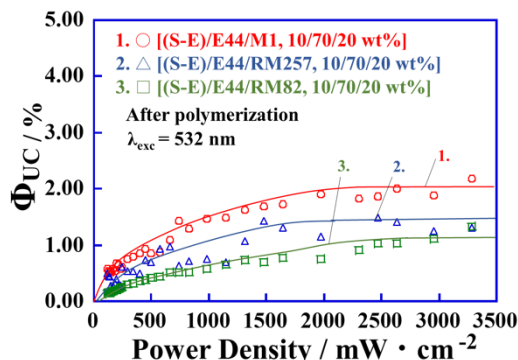


Fig.9 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite films with photon UC dyes system after photopolymerization in air under laser excitation

Table 2 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (1) [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%], (2) [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%] and (3) [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%] composite films with photon UC dyes system after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Sample	$\Phi_{UC} / \%$
1. [(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]	2.03
2. [(S-E)/E44/RM257, 10/70/20 wt%]	1.37
3. [(S-E)/E44/RM82, 10/70/20 wt%]	1.13

も分子鎖長の短いM1を用いた複合膜中に形成された特異的に緻密な高分子ネットワークが多く、の散乱光を取り込む効果と、光UC色素分子を空間的に均一に分散させた状態で濃縮・固定化させエネルギー移動を起こしやすくさせたためだと考えられる。

4. 結言

光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜を調製し、アルキル鎖長の異なる3種類の2官能重合性液晶モノマーを導入した複合膜を比較検討した結果、最も分子鎖長の短い2官能重合性液晶モノマーM1を用いた[(S-E)/E44/M1, 10/70/20 wt%]複合膜が最も強い光UC発光と相対量子収率, $\Phi_{UC}=2.03\%$ を示した。

謝辞

本研究は旭有機材株式会社との共同研究の助成を受けたものです。

参考文献

- (1) 特願2017-065789, 特開2018-168257.
- (2) 特願2018-151614, 特開2020-02647.

- (3) 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).
- (4) 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-P10-021** (2020).
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) Kazuki Shirakata, Hidekazu Konishi, and Hirokazu Yamane, "Optical Properties of (Polymer/Liquid Crystals) Composite Films Containing Photon Upconversion Dyes System", *60st Kyushu Joint Symposium of Chemistry Related Branches*, **PC-6-054**, p.168 (2023).
- (8) Rina Hisatsugu, Hidekazu Konishi, and Hirokazu Yamane, "Light Energy Conversion Properties of (Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System", *60st Kyushu Joint Symposium of Chemistry Related Branches*, **PF-3-040**, p.66 (2023).
- (9) 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.

(2024年10月21日 受理)