

波長変換光アップコンバージョン色素系の構築

河原 麻世*、山崎 康寛**、長村 利彦***、山根 大和

Construction of Photon Upconversion Dyes System with Wavelength Conversion Function

Mayo KAWAHARA, Yasuhiro YAMASAKI, Toshihiko NAGAMURA, Hirokazu YAMANE

Abstract

Photon upconversion (UC) is a technique to convert long wavelength light into short wavelength light. UC fluorescence by triplet-triplet annihilation (TTA) follows a mechanism involving two molecules of sensitizer and emitter dye materials. We can use long wavelength light as excitation light if a far-red light of wavelength 800-2500nm can be converted into visible light in this UC dyes system efficiently, and can utilize the energy of the light of the sun spectrum part which is lost without being able to collect until now to a solar battery or photomedical care as optical elements. In this study, it was examined that we constructed the photon UC dyes system that was applicable to weak excitation light and convert the far-red light into ultraviolet, visible light in high efficiency for the purpose of application to optical elements and light medical care.

Keywords : Photon upconversion, Dyes system, Wavelength conversion function, Triplet-triplet annihilation

1. 緒言

アップコンバージョン (UC) とは長波長光を短波長光に変換する技術である。UC 色素による 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 (triplet-triplet energy transfer; 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 (triplet-triplet annihilation; 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ている^{1,2)} (Fig.1)。もし、この UC 色素系で波長 800~2,500nm 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、長波長光を励起光として用いることができ、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や光医療等へ応用することができる³⁾。

そこで、本研究では、近赤外光を可視光に変える光 UC を応用し、高効率の有機薄膜太陽電池を作製することを目的として、弱励起光に適用可能な赤色光を黄色光に高効率で変換する光 UC 色素系を構築することを検討した⁴⁾。

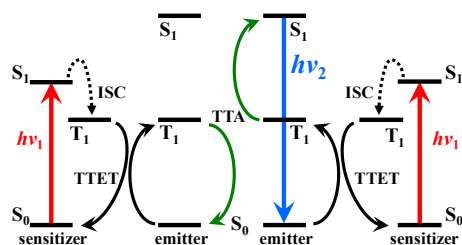


Fig.1 Simplified energy level diagram of the upconversion process between both sensitizer and emitter dyes.

2. 実験方法

2.1 光 UC 色素系の分光特性評価

増感剤としてフタロシアニン誘導体のパラジウム錯体合成色素 Tetra-tert-Butyl Phthalocyanine Pd (II) (TB4Pc-Pd) (オリエント化学工業株式会社提供サンプル) と、発光体としてテトラセン誘導体の Rubrene を組み合わせた (TB4Pc-Pd/Rubrene) 光 UC 色素系の分光特性を評価するために Toluene 溶液中で紫外・可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行った。Fig.2 は本研究で使用した試料の化学構造式である。

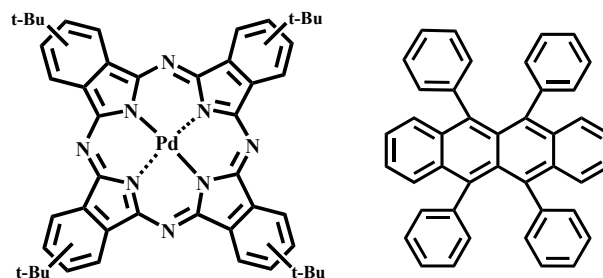


Fig. 2 Chemical structures of (a) tetra-tert-butyl phthalocyanine palladium (II) (TB4Pc-Pd) and (b) rubrene.

2.2 光 UC 色素系の光 UC 蛍光の発光剤濃度依存性の測定

(TB4Pc-Pd/Rubrene) 光 UC 色素系の光 UC 蛍光の発光剤濃度依存性を確認するために次の操作を行った。(TB4Pc-Pd/Rubrene) 光 UC 色素系を使用した Toluene 溶液中で、TB4Pc-Pd の濃度を 0.02mM、Rubrene の濃度を 0-3.0mM の濃度で変化させて、励起光 $\lambda_{exc} = 662\text{nm}$ の蛍光スペクトル測定を行った。蛍光スペクトルから $\lambda = 568\text{nm}$ の光 UC 蛍光の発光剤濃度依存性を確認した。

2.3 光 UC 色素の光 UC 蛍光の励起光強度依存性の測定

*専攻科 2 年 現 ソーラーフロンティア株式会社

**オリエント化学工業株式会社

***特命教授

(TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系の光 UC 蛍光の励起光強度依存性を確認するために次の操作を行った。(TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系の TB4Pc-Pd の濃度を 0.02mM、Rubrene の濃度を 1mM として、Toluene 溶液中で、励起波長 $\lambda_{exc} = 670\text{nm}$ 、出力 1.0-11.0mW レーザー励起で蛍光スペクトル測定を行った。蛍光スペクトルから $\lambda = 568\text{nm}$ の光 UC 蛍光の励起光強度依存性を確認した。

2.4 光 UC 色素系の相対光 UC 量子収率, ϕ_{UC} の測定

(TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系の相対光 UC 量子収率, ϕ_{UC} は、既報の方法に従い測定した^{5,6)}。ローダミン 800 クロロホルム溶液を参照試料とした。絶対 PL 量子収率測定装置(浜松ホトニクス Quantaurus-QY C11347-02)を使用して測定しローダミン 800 の絶対量子収率 ϕ_s を 0.291 とした。

3. 結果及び考察

3.1 (TB4Pc-Pd/Rubrene) UC 色素系の分光特性評価

Fig.3 は増感色素 TB4Pc-Pd と発光色素 Rubrene 及び 2 種の色素を混合した (TB4Pc-Pd/Rubrene) UC 色素系の Toluene 溶液中の紫外・可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルである。測定結果より TB4Pc-Pd の場合 $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく Q-band の最大吸収波長 $\lambda_{max} = 662\text{nm}$ と Soret-band の最大吸収波長 $\lambda_{max} = 332\text{nm}$ が観測された。Rubrene の場合強い吸収ピークが波長 $\lambda = 303\text{nm}$ 、 493nm 及び 528nm と弱

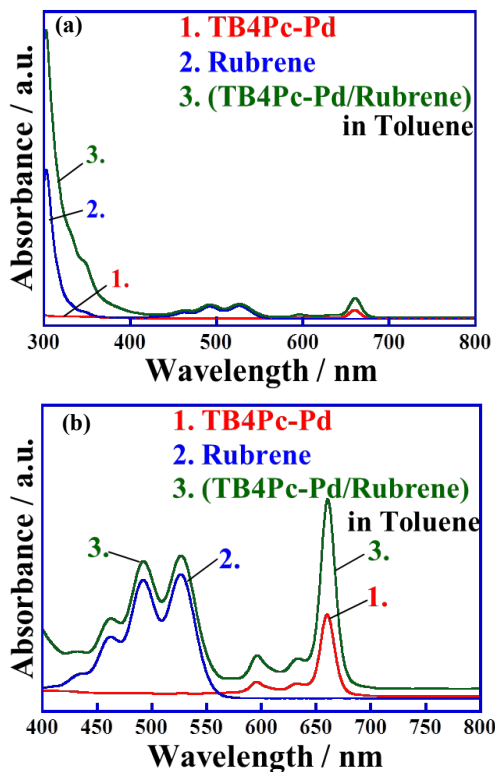


Fig.3 UV-Vis absorption spectra of (1) TB4Pc-Pd, (2) Rubrene and (3) (TB4Pc-Pd/Rubrene) photon UC dyes system in toluene in wavelength region of (a) 300-800nm and (b) 400-800nm.

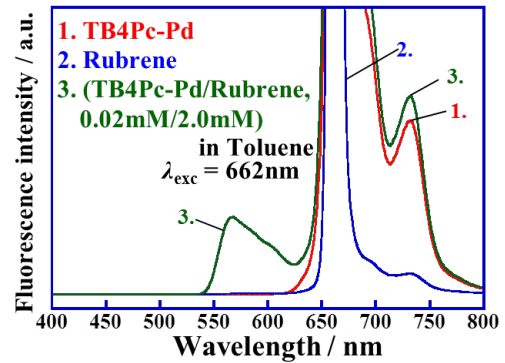


Fig.4 Fluorescence spectra of (1) TB4Pc-Pd, (2) Rubrene and (3) (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2.0mM) photon UC dyes system in toluene under fluorophotometer excitation at $\lambda_{exc} = 662\text{nm}$.

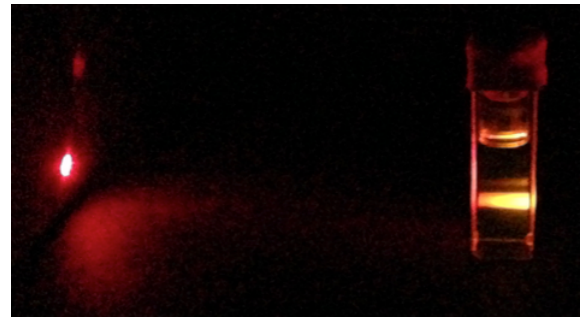


Fig. 5 UC fluorescence of (TB4Pc-Pd/rubrene, 0.02 mM/2.0 mM) photon UC dyes system in toluene during photoexcitation by red laser through a 650 nm short-pass filter ($\lambda = 670\text{nm}$, 11.1 mW).

い吸収ピークが波長 $\lambda = 462\text{nm}$ に各々観測された。(TB4Pc-Pd /Rubrene) UC 色素系の場合 Q-band の最大吸収波長 $\lambda_{max} = 662\text{nm}$ と Soret-band の最大吸収波長 $\lambda_{max} = 303\text{nm}$ が観測された。

Fig.4 は増感色素 TB4-Pc-Pd と発光色素 Rubrene 及び 2 種の色素を混合した (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2.0mM) 光 UC 色素系の Toluene 溶液の励起光波長 $\lambda_{exc} = 662\text{nm}$ の蛍光スペクトルである。測定結果より、Rubrene の場合 $\lambda = 662\text{nm}$, 732nm の発光が観測された。 $\lambda = 662\text{nm}$ は励起光のレイリー散乱であり、 $\lambda = 732\text{nm}$ は Toluene に起因する発光である。よって、Rubrene の発光は無いと考えられる。TB4Pc-Pd の場合 $\lambda = 662\text{nm}$, 674nm , 732nm の発光が観測された。 $\lambda = 662\text{nm}$ は励起光のレイリー散乱であり、 $\lambda = 732\text{nm}$ は Toluene に起因する発光である。よって、TB4Pc-Pd による発光は $\lambda = 674\text{nm}$ であると考えられる。(TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2.0mM)光 UC 色素系の場合 $\lambda = 568\text{nm}$, 662nm , 674nm , 732nm の発光が観測された。 $\lambda = 662\text{nm}$ は励起光のレイリー散乱であり、 $\lambda = 674\text{nm}$ は TB4Pc-Pd による発光であり、 $\lambda = 732\text{nm}$ は Toluene に起因する発光である。 $\lambda = 568\text{nm}$ は励起光波長 $\lambda_{exc} = 662\text{nm}$ よりも短波長にシフトしているため UC 蛍光による発光と考えられる。また、Rubrene の蛍光の波長とも一致している^{7,8)}。以上の結果から (TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系において、Toluene 溶液中での、赤色から黄色への UC 蛍

光を確認した。また (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2mM)光 UC 色素系の Toluene 溶液中で波長 670nm、出力 10mW レーザー励起で 650nm 以上の波長の光をカットするフィルターを用いて赤色から黄色への UC 蛍光を確認した (Fig.5)。

3.2 (TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系の UC 蛍光の発光剤濃度依存性

Fig.6 は TB4Pc-Pd の濃度 0.02mM 一定とし、Rubrene 濃度を 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0mM と変化させた場合の励起光波長 $\lambda_{exc} = 662\text{nm}$ での各(TB4Pc-Pd, 0.02mM/Rubrene)光 UC 色素系の蛍光スペクトルである。Rubrene 濃度が増加するとともに、波長 $\lambda = 568\text{nm}$ の光 UC 蛍光の強度が増大していることがわかった。そして、(TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2mM)光 UC 色素系の場合の発光強度が最大であった。しかし、Rubrene 濃度 2.0, 2.5, 3.0mM の場合は発光強度はほとんど変化せず飽和することが確認された。このことから、(TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系での光 UC 蛍光強度は Rubrene 濃度に比例し、ある濃度で UC 蛍光強度が最大となり飽和すると考えられる。これは Rubrene の濃度消光と $\lambda = 568\text{nm}$ の光 UC 蛍光付近での Rubrene の自己吸収が影響している。光 UC 色素系で TB4Pc-Pd 濃度 0.02mM での Rubrene の最適濃度は 2mM と考えられる。

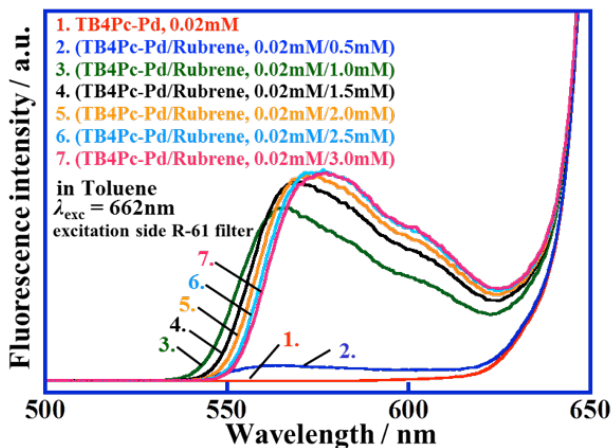


Fig. 6 Fluorescence spectra of (TB4Pc-Pd, 0.02 mM/rubrene) photon UC dyes system in toluene under fluorophotometer excitation at 662 nm for 0.02 mM TB4Pc-Pd and rubrene concentrations with 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mM.

3.3 (TB4Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系の光 UC 蛍光の励起光強度依存性

Fig.7 は (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/1.0mM)光 UC 色素系の励起波長 $\lambda_{exc} = 670\text{nm}$ レーザーの出力を 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.9, 11.1mW と変化させた場合の蛍光スペクトルである。測定結果より、 $\lambda_{UC} = 568\text{nm}$ の光 UC 蛍光の場合、励起光強度が増加するとともに、光 UC 蛍光の強度が増大することがわかった。波長 $\lambda = 735\text{nm}$ の発光は、増感剤色素 TB4Pc-Pd の蛍光である⁹⁻¹¹⁾。

Fig.8 は Fig.7 の励起レーザー光強度を横軸、光 UC 蛍光波長 $\lambda_{UC} = 568\text{nm}$ (曲線 1) と蛍光波長 $\lambda = 735\text{nm}$ (曲線

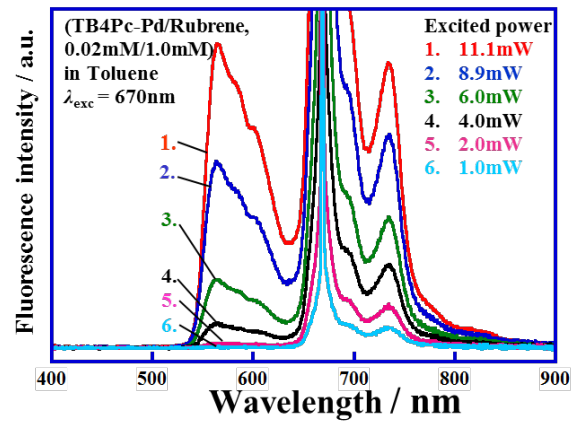


Fig.7 Fluorescence spectra of (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/1.0mM) in toluene under laser excitation at $\lambda_{exc} = 670\text{nm}$ (1.0-11.1mW).

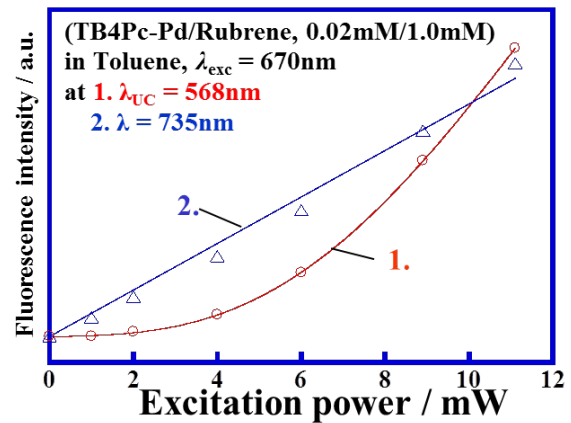


Fig.8 Excitation laser power dependence of emission intensities of (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02 mM/1.0 mM) photon UC dyes system in toluene at (1) 568 nm and (2) 735 nm under laser excitation at 670 nm, 1.0-11.1 mW.

2) の蛍光強度を縦軸としたプロットである。このプロットから、励起レーザー光強度に対し、光 UC 蛍光強度は 2 次比例的に増大していることがわかった(曲線 1)。一方、励起レーザー光強度に対し、増感剤色素 TB4Pc-Pd の蛍光 $\lambda = 735\text{nm}$ は線形的に増大している(曲線 2)。これは、TTA は励起 3 重項状態の発光体色素分子同士の衝突による 2 分子反応であり、TTA の過程を経て光 UC 蛍光を発光していることを示唆している。励起レーザー光強度により、励起 3 重項発光体色素分子の濃度が低い場合は、光 UC 蛍光強度は 2 次曲線的に、その濃度が高い場合には直線的に変化することが知られている。

3.4 光 UC 色素系の相対光 UC 量子収率, Φ_{UC}

発光体色素にルブレンを使用した光 UC 色素系において比較的低出力レーザー励起($< \sim 1,000 \text{ mWcm}^{-2}$)により 790nm から 570nm への光 UC 蛍光の光 UC 量子収率が $\sim 1.0\%$ と報告されている¹²⁻¹⁵⁾。Fig.9 は凍結脱気された Rhodamine 800 トルエン溶液の蛍光強さの 670nm レーザー強度依存性の測定から得られた (TB4Pc-Pd/Rubrene, 0.02mM/2.0mM) 光 UC 色素系の相対光 UC 量子収率, Φ_{UC} である。出力

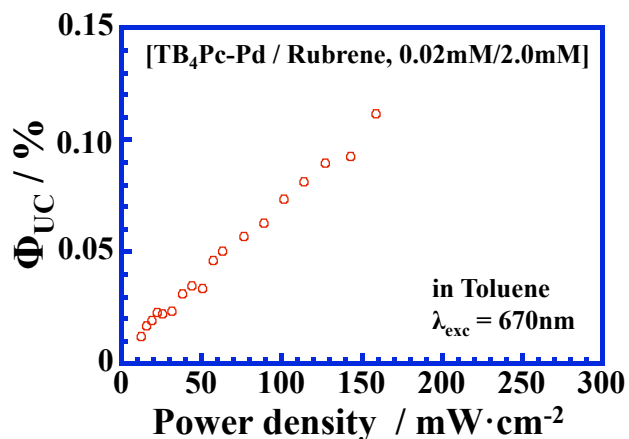


Fig. 9 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of (TB₄Pc-Pd/Rubrene, 0.02 mM/2.0 mM) photon UC dyes system in deaerated toluene by a freeze-pump method under laser excitation at 670 nm, maximum output 11.1 mW.

11.1mW赤色レーザー励起により光UC色素系の Φ_{UC} はおよそ0.1%であった。

4. 結言

(TB₄Pc-Pd/Rubrene)光 UC 色素系において、赤色光を黄色光に高効率で変換する光 UC 色素系を構築した¹⁶⁻¹⁸⁾。今回検討した光 UC 色素系では溶液中での光 UC を確認したが、有機薄膜太陽電池の高効率化のために光 UC 色素系を応用するには固体薄膜化する課題がある。また、共役系の発達した増感剤の合成とそれに合った発光体の選択による光 UC 色素系の更なる光 UC 波長領域の長波長化も必要である。これらの課題を克服することにより、有機薄膜太陽電池の太陽電池特性の更なる改善が期待される。

参考文献

- 1) Radiy R. Islagulov, Joseph Lott, Christoph Weder, and Felix N. Castellano, "Noncoherent Low-Power Upconversion in Solid Polymer Films", *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (42), 12652-12653(2007).
- 2) Tanya N. Singh-Rachford and Felix N. Castellano, "Pd(II) Phthalocyanine-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation from Rubrene", *J. Phys. Chem. A*, 112, 3550-3556 (2008).
- 3) 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).
- 4) M. Kawahara, Y. Yamasaki, T. Nagamura, H. Yamane, *Annual Meeting on Photochemistry 2014*, 1C20 (2014).
- 5) J.N. Demas, G.A. Crosby, "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review", *J. Phys. Chem.* 75 (8), pp991-1024 (1971).
- 6) A. Alessi a,n, M.Salvalaggio a, G.Ruzzon b, "Rhodamine 800 as reference substance for fluorescence quantum yield measurements in deep red emission range", *Journal of Luminescence* 134, pp385-389 (2013).
- 7) M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry, 3rd ed, CRC Press*, 2005.
- 8) A. P. Damranyan, V. A. Dokl. Kuz'min, *Phys. Chem.* 1981, 260, 938-941.
- 9) M. van Leeuwen, A. Beeby, I. Fernandes and S. H. Ashworth, "The photochemistry and photophysics of a series of alpha octa(alkyl-substituted) silicon, zinc and palladium phthalocyanines", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 13, 62-69 (2014).
- 10) R. Bonnett, "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33 (1995).
- 11) M. C. DeRosa and R. J. Crutchley, "Photosensitized singlet oxygen and its applications", *Coord. Chem. Rev.*, 233-234, 351-371 (2002).
- 12) V. Yakutkin, S. Aleshchenkov, S. Chernov, T. Miteva, G. Nelles, A. Cheprakov, and S. Balushev, "Towards the IR limit of the triplet-triplet annihilation-supported up-conversion: tetraanthraporphyrin", *Chemistry*, 14, 9846-9850(2008).
- 13) S. Balushev, V. Yakutkin, T. Miteva, G. Wegner, T. Roberts, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov, "A general approach for non-coherently excited annihilation up-conversion: transforming the solar-spectrum", *New J. Phys.* 10 013007(2008).
- 14) Yoan C. Simon and Christoph Weder, "Low-power photon upconversion through triplet-triplet annihilation in polymers", *J. Mater. Chem.*, 22, 20817-20830(2012).
- 15) Victor Graya, Damir Dzeboa, Maria Abrahamssona, Bo Albinssona and Kasper Moth-Poulsen, "Triplet-triplet annihilation photon-upconversion: towards solar energy applications", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 10345-10352(2014).
- 16) 河原 麻世、長村 利彦、山根 大和、"高い上方エネルギー変換機能を示す光アップコンバージョン系の構築"、第 50 回化学関連支部合同九州大会 (アジア太平洋インポートマート (AIM) 3 階展示場、2013 7/6、2013)。
- 17) 河原 麻世、山崎 康寛、長村 利彦、山根 大和、"(赤-黄)波長変換機能を示す光アップコンバージョン色素系の構築"、第 51 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場、2014 6/28、2014) PC-4-034。
- 18) 河原 麻世、山崎 康寛、長村 利彦、山根 大和、"(赤-黄)波長変換光アップコンバージョン色素系の構築"、2014 年光化学討論会 (北海道大学、札幌キャンパス、工学部およびフロンティア応用科学 (FCC) 研究棟、2014 10/11、2014) 1C20。