

# 有機薄膜太陽電池への適用を指向したハイパーブランチポリマー光アップコンバージョン色素系の研究開発

谷口 竜也\*、小西 秀和\*\*、長村 利彦\*\*\*、山根 大和

## Research and Development of Hyperbranched Polymer Photon Upconversion Dyes Systems for the Application of Thin Film Organic Photovoltaic Cells

Tatsuya TANIGUCHI, Hidekazu KONISHI, Toshihiko NAGAMURA, and Hirokazu YAMANE

### Abstract

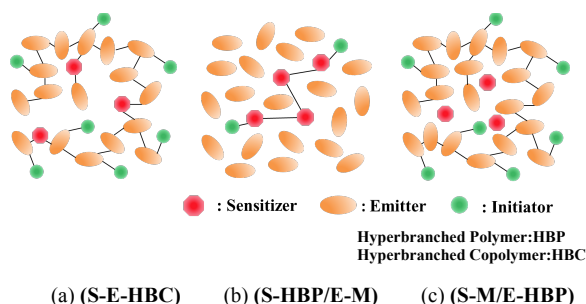
Photon upconversion (UC) is a technique to convert long wavelength light into short wavelength light. UC fluorescence by triplet-triplet annihilation (TTA) follows a mechanism involving two molecules of sensitizer and emitter dye materials. We can use long wavelength light as excitation light if a far-red light of wavelength 800-2,500nm 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, for the purpose of high efficiency of the thin film organic photovoltaic cells (OPVs), it was examined that hyperbranched polymers that were introduced sensitizer and emitter and start agent (initiator) have been polymerized in order to concentrate and fix UC dyes and make a solid film in substitution for solution.

**Keywords :** Photon upconversion, Hyperbranched polymer, Triplet-triplet annihilation (TTA), Dyes system

### 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 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(triplet-triplet energy transfer ; TTET)で励起三重項を生じ、さらにその励起三重項間衝突(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。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、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して太陽電池や光医療等へ応用することができる。

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目的として、Sensitizer と Emitter と開始剤(Initiator)を導入した多分



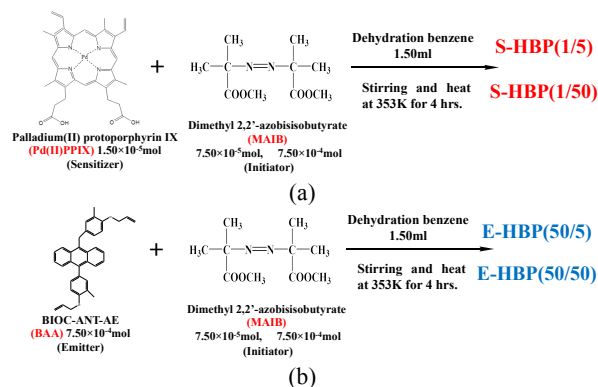
**Fig. 1** Schematic illustration of (a) hyperbranched copolymer containing sensitizer and emitter dyes, (b) [hyperbranched polymer containing sensitizer dyes/emitter dyes], and (c) [sensitizer dyes/hyperbranched polymer containing emitter dyes] photon UC dyes systems.

岐高分子 (ハイパーブランチポリマー) の重合を行い、光 UC 色素を濃縮・固定化し固体膜化することを検討した (Fig.1)。

### 2. 実験

#### 2.1 Sensitizer 及び Emitter のハイパーブランチポリマーの重合

既報<sup>1-4)</sup>を参考にして Sensitizer と Emitter と Initiator を導入したハイパーブランチポリマーを重合した。Scheme 1 は Sensitizer 及び Emitter 各々を導入したハイパーブランチポリマーの合成スキームである。合成したポルフィリン誘導体のパラジウム錯体合成色素である Sensitizer モノマー Palladium(II) Protoporphyrin IX (Pd(II)PPIX) 10mg ( $1.5 \times 10^{-5}$  mol) にベンゼン(脱水)1.50ml を加えて Pd(II)PPIX 0.01M 溶液を調製した。その溶液に開始剤 Dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate (MAIB) 0.0172g ( $7.5 \times 10^{-5}$  mol) 又は 0.172g ( $7.5 \times 10^{-4}$  mol) を加えて Pd(II)PPIX/MAIB との mol 比



**Scheme. 1** Synthetic routes of (a) hyperbranched polymer containing sensitizer dyes and (b) hyperbranched polymer containing emitter dyes.

\*専攻科 2 年 現 ソーラーフロンティア株式会社

\*\*旭有機材株式会社

\*\*\*特命教授

を 1/5 及び 1/50 とし、353K で 4h 還流してラジカル重合させ、Sensitizer ハイパーブランチポリマーを重合した。また、同様にアントラセン誘導体色素である Emitter モノマー BIOC-ANT-AE (BAA) を使用して BIOC-ANT-AE/MAIB の mol 比を 50/5 及び 50/50 とし、BIOC-ANT-AE 0.362g ( $7.5 \times 10^{-4}$  mol) と MAIB 0.0172g ( $7.5 \times 10^{-5}$  mol) 又は 0.172g ( $7.5 \times 10^{-4}$  mol) にベンゼン (脱水) 1.50ml 溶液中で上記と同じ条件で還流することでラジカル重合を行い、Emitter ハイパーブランチポリマーを重合した。

## 2.2 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モノマー) 及び (Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー) 光 UC 色素系混合溶液の光学特性評価

石英セルに Sensitizer ハイパーブランチポリマーと Emitter モノマーを混合した [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/5mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] 及び [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] 光 UC 色素系と Sensitizer モノマーと Emitter ハイパーブランチポリマー混合した [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] 及び [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] 光 UC 色素系を各々色素成分濃度比 1/50mol/mol のアニソール溶液を調製し、窒素バブリングによる脱溶存酸素処理後に紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定及び蛍光スペクトル測定を行った。

## 2.3 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モノマー) 及び (Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー) 光 UC 色素系フィルムの作製

Sensitizer ハイパーブランチポリマーと Emitter モノマーを混合した [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/5mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] 及び [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] 光 UC 色素系と Sensitizer モノマーと Emitter ハイパーブランチポリマー混合した [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] 及び [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] 光 UC 色素系を各々色素成分濃度比 1/50mol/mol として THF 中に溶解させ洗浄したスライドガラス上に溶媒キャスト法によってフィルムを作製した。

## 2.4 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モノマー) 及び (Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー) 光 UC 色素系フィルムの光学特性評価

2.3 で作製した各々の光 UC 色素系フィルムの紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定を拡散反射法で行った。また、大気雰囲気下において蛍光スペクトル測定及び励起光スペクトル測定を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モ

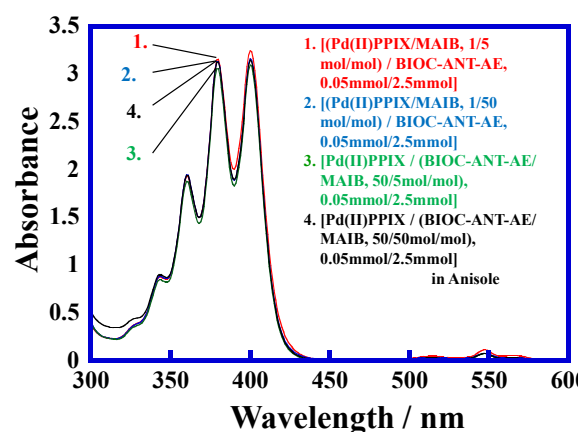


Fig.2 UV-Vis absorption spectra of (1) [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/5mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (2) [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (3) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol] photon UC dyes systems in anisole after removing dissolved oxygen by the nitrogen bubbling, respectively.

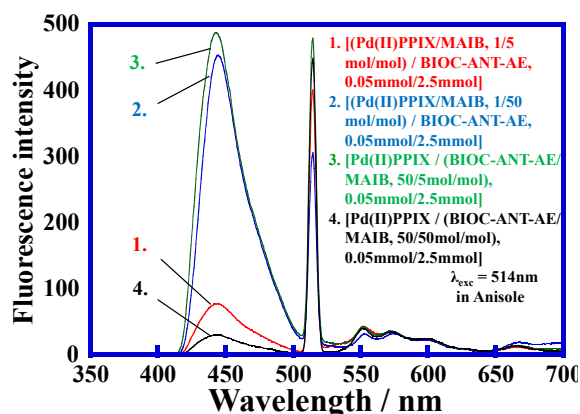


Fig.3 Fluorescence spectra of (1) [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/5mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (2) [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (3) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol] photon UC dyes systems in anisole under excitation at  $\lambda_{ex} = 514$ nm after removing dissolved oxygen by the nitrogen bubbling, respectively.

### ノマー) 及び (Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー) 光 UC 色素系混合溶液の光学特性評価

Fig.2 及び Fig.3 は各々 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モノマー) 光 UC 色素系 [(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/5mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 1)、[(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE,

0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 2)、(Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー) 光 UC 色素系 [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 3)、[Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 4) の各々 Sensitizer 色素と Emitter 色素の濃度比 1/50mol/mol のアニソール溶液の窒素バブリングによる溶存酸素除去処理後の紫外-可視 (UV-Vis) 吸収スペクトル測定及び励起波長  $\lambda_{exc} = 514\text{nm}$  の蛍光スペクトル測定の結果である。

Fig.2 の UV-Vis 吸収スペクトル測定結果から、Sensitizer 色素 Pd(II)PPIX の Q バンドに起因する吸収波長領域  $\lambda = 500\text{nm} \sim 600\text{nm}$  において吸収ピーク  $\lambda = 514\text{nm}$ ,  $547\text{nm}$ ,  $565\text{nm}$  の 3 つが確認された。一方、Emitter 色素 BIOC-ANT-AE に起因する吸収波長領域  $\lambda = 300\text{nm} \sim 400\text{nm}$  において吸収波長ピーク  $\lambda = 360\text{nm}$ ,  $379\text{nm}$ ,  $400\text{nm}$  が確認された。重合前後では Sensitizer 及び Emitter 共に吸収ピークのシフトは確認されなかった。各吸収ピークの吸光度においても Emitter に起因するピーク及び Sensitizer に起因するピーク共にあまり変化が認められなかった。また、ハイパーブランチポリマー内の開始剤 MAIB 含有量が少ない場合、吸光度が大きいことが確認された。

Fig.3 の励起波長  $\lambda_{exc} = 514\text{nm}$  の蛍光スペクトル測定結果から、全ての色素系において波長域  $\lambda = 420\text{nm} \sim 500\text{nm}$  での光 UC 蛍光を確認した。また、 $\lambda = 552\text{nm}$ ,  $574\text{nm}$ ,  $593\text{nm}$  において Sensitizer に起因する蛍光が、 $\lambda = 665\text{nm}$  において燐光が観測された。光 UC 蛍光強度は [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 2)、[Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 3) 光 UC 色素系が大きく、[Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 1)、[Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 4) 光 UC 色素系が小さいことが確認された。また、モノマー同士の (Pd(II)PPIX/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol) 光 UC 色素系と比較して、全ての光 UC 色素系の光 UC 蛍光強度は低いことが確認された。Sensitizer ハイパーブランチポリマー含有の色素系では、溶液中の MAIB ユニット数が多い場合に光 UC 蛍光強度が大きくなると考えられる。これは MAIB ユニット数が多い場合に高分子主鎖の運動性が高いため TTET が起こる確率が高くなるためだと考えられる。一方、Emitter ハイパーブランチポリマー含有の色素系では、色素モノマーユニット数が多く拡散性が高い程、高効率の TTET 及び TTA を行うことができると考えられる。

### 3.2 (Sensitizer ハイパーブランチポリマー/Emitter モノマー)及び(Sensitizer モノマー/Emitter ハイパーブランチポリマー)光 UC 色素系フィルムの光学特性評価

Fig.4 及び Fig.5 は Sensitizer ハイパーブランチポリマーと Emitter モノマーを混合した [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 1)

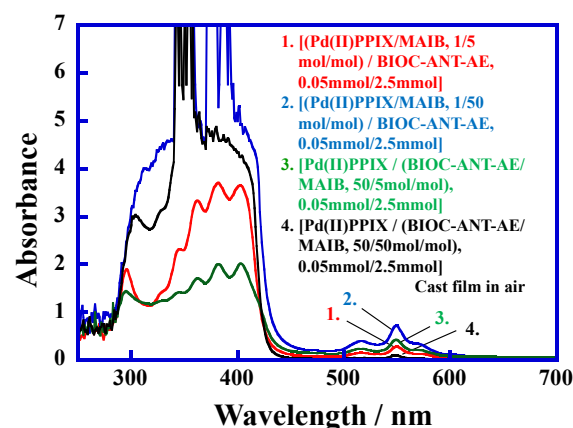


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of (1) [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (2) [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (3) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol] photon UC dyes systems cast films in air.

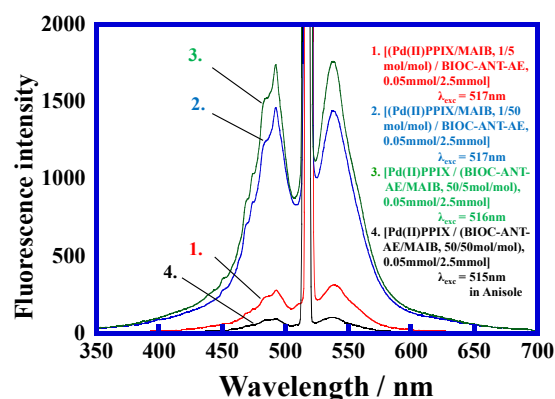


Fig.5 Fluorescence spectra of (1) [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (2) [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05mmol/2.5mmol], (3) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05mmol/2.5mmol] photon UC dyes systems cast films under excitation at  $\lambda_{ex} = 517\text{nm}$ ,  $517\text{nm}$ ,  $516\text{nm}$ , and  $515\text{nm}$  in air, respectively.

及び [Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol]/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 2) 光 UC 色素系と Sensitizer モノマーと Emitter ハイパーブランチポリマー混合した [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/5mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 3) 及び

[Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 4) 光 UC 色素系を各々色素成分濃度比 1/50mol/mol として THF 中に溶解させ洗浄したスライドガラス上に溶媒キャスト法によって作製したフィルムの紫外・可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定を拡散反射法で測定した結果及び大気雰囲気下励起波長  $\lambda_{exc}$  = 515nm, 516nm, 517nm での蛍光スペクトル測定の結果である。

Fig.4 の測定結果から各光 UC 色素系において吸光度に相異が認められるのは溶液系を調製した場合と同濃度によって溶媒キャスト法で固体膜を作製したため、膜厚が不均一となり、吸光度に相異が生じた要因だと考えられる。また、開始剤の含有量差による製膜後の膜厚差によると考えられる。開始剤含有量が多いポリマーを使用した光 UC 色素系では溶液の粘性が増大し、より均一で製膜性が良好な固体膜が作製された。

Fig.5 の測定結果から Fig.2 の溶液系の UV-Vis 吸収スペクトル測定の結果と比較して発光強度の傾向が同じ結果となった。全ての光 UC 色素系において、励起波長である  $\lambda_{exc}$  = 515nm, 516nm, 517nm 前後にピークを示した。しかし、これはフィルム系にしたことで色素系の原子分子の密度が高くなり、エキシマを形成したためであることが考えられる。また、[(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 2) と [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 3) 光 UC 色素系の場合、Emitter モノマー BAA の蛍光波長領域 400~500nm において発光が観測され大気雰囲気下での光 UC 蛍光の可能性が示唆された。これは固体膜による色素の固定・濃縮により大気中の酸素の影響が軽減されたためだと考えられる。他方、[(Pd(II)PPIX/MAIB, 1/50mol/mol)/BIOC-ANT-AE, 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 1) と [Pd(II)PPIX/(BIOC-ANT-AE/MAIB, 50/50mol/mol), 0.05/2.5mmol/mmol] (曲線 4) 光 UC 色素系においては BAA の蛍光である有意な光 UC は確認できなかった。この原因としては、今回の調製法による光 UC 色素系のフィルム化では色素が強く拘束されてしまうため、色素分子間の衝突によるエネルギー伝達が生じず、結果として光 UC が起こらなかったのだと考えられた。したがって、今後は色素分子の運動性を保持した状態でフィルム化する新しい方法を検討する必要がある。

#### 4. 結言

ポルフィリン誘導体とアントラセン誘導体の混合色素系(Pd(II)PPIX/BIOC-ANT-AE)光 UC 色素系において、緑色の励起光を青色の光 UC 蛍光に変換する光 UC 色素系を検討した<sup>5,6)</sup>。この Pd(II)PPIX 及び BIOC-ANT-AE を重合しハイパーブランチポリマーを合成した。また、このハイパーブランチポリマーとモノマーの光 UC 色素系の溶液系及びフィルム系において光学特性評価を行い、溶液系において光 UC 蛍光を確認し、その発光強度はハイパーブランチポリマー組成に依存すること、及びモノマー同士の系の光 UC 蛍光強度に及ばないことが確認された。また、フィルム系においてはエキシマ形成が考えられ、

大気雰囲気下での有意な光 UC は確認できなかった。また、今回検討した光 UC 色素系はすでに有機薄膜太陽電池がエネルギー変換可能な波長領域の変換となるため、近赤外光を紫外・可視光に変換可能な光 UC 色素系をハイパーブランチポリマー化し、濃縮・固定することによって固体膜化することが課題としてある。これらの課題を克服することにより、有機薄膜太陽電池への導入が可能となり変換効率の更なる改善が期待される。

#### 参考文献

- 1) Tsuneyuki Sato, Nobuyuki Sato, Makiko Seno, Tomohiro Hirano, "Initiator-Fragment Incorporation Radical Polymerization of Divinylbenzene in the Presence of Glyoxylic Oxime Ether: Formation of Soluble Hyperbranched Polymer", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **41**, 3038–3047 (2003).
- 2) Tsuneyuki Sato, Masahiko Hashimoto, Makiko Seno, Tomohiro Hirano, "Soluble hyperbranched polymer through initiator-fragment incorporation radical copolymerization of ethylene glycol dimethacrylate and  $\alpha$ -ethyl  $\beta$ -N-( $\alpha'$ -methylbenzyl) itaconamate in benzene", *European Polymer Journal*, **40**, 273–282(2004).
- 3) Tsuneyuki Sato, Yukiko Arima, Makiko Seno, and Tomohiro Hirano, "Initiator-Fragment Incorporation Radical Polymerization of Divinyl Adipate with Dimethyl 2,2'-Azobis(isobutyrate): Kinetics and Formation of Soluble Hyperbranched Polymer", *Macromolecules*, **38**, 1627-1632(2005).
- 4) Tsuneyuki Sato, Hiroki Nobutane, Tomohiro Hirano, Makiko Seno, "Hyperbranched Acrylate Copolymer via Initiator-Fragment Incorporation Radical Copolymerization of Divinylbenzene and Ethyl Acrylate: Synthesis, Characterization, Hydrolysis, Dye-Solubilization, Ag Particle-Stabilization, and Porous Film Formation", *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 162–172(2006).
- 5) 谷口竜也、河原麻世、山崎康寛、長村利彦、山根大和、"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系の研究開発"、第 52 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場、2015 6/28、2015) P-89.
- 6) 谷口竜也、河原麻世、山崎康寛、長村利彦、山根大和、"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系"、2015 年光化学討論会 (大阪市立大学杉本キャンパス 全学共通教育棟および基礎教育実験棟、2015 9/9) 1P060.

(2018 年 11 月 5 日 受理)