

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系

櫻井 栞^{*1)}・世木 彩佳^{*2)}・堀 直人^{*3)}・高時 元汰^{*4)}・田口 正崇^{*5)}・
山崎 康寛^{*6)}・長村 利彦^{*7)}・山根 大和

Photon Upconversion Dyes System using Novel Phthalocyanine Derivative Dye containing the Hetero Element

Shiori SAKURAI^{*1)}, Ayaka SEKI^{*2)}, Naoto HORI^{*3)}, Genta TAKATOKI^{*4)}, Masataka TAGUCHI^{*5)},
Yasuhiro YAMASAKI^{*6)}, Toshihiko NAGAMURA^{*7)}, 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. In this study, it was examined that we constructed the photon UC dyes system which was applicable to weak excitation light and convert the far-red light into ultraviolet or visible light in high efficiency by using the phthalocyanine derivative dye with end substituent group which contained O or S hetero element and tetracene derivative dye for the purpose of application to optical elements and light medical care. Also, we examined optimization of the concentration and composition ratio of photon UC dyes systems.

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

1. 緒言

低エネルギー光を高エネルギー光へと変換するアップコンバージョン(UC)の中で、三重項-三重項消滅(TTA)を経由する機構は、弱い励起光を利用し、励起光より高いエネルギーレベルからの発光が得られ、幅広い分野への応用が期待される^{1,2)}(Fig.1)。特に、波長 800~2,500 nm の近赤外光を可視光に変換できる UC 材料は、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になり、太陽電池及び光触媒の効率向上、光医療への応用等が期待されている³⁾。本研究室では、赤-黄波長変換を示すフタロシアニン誘導体のパラジウム錯体合成色素とテトラセン誘導体の Rubrene を用いた光 UC 色素系の検討を行っている^{4,5)}。

そこで本研究では、高効率の有機薄膜太陽電池の開発を目的として、末端置換基を構成するヘテロ元素が異なる 2 つのフタロシアニン誘導体色素とその光 UC 色素系の分光特性の比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 光 UC 色素系の調製

増感剤として末端置換基を構成するヘテロ元素が異なる 2 つのフタロシアニン誘導体のパラジウム錯体合成色素 Tetra-O-Allyl Phthalocyanine Pd (II) ((AllylO)4Pc-Pd) 及び

- *1) 平成 30 年本科 5 年 (現:専攻科 1 年)
- *2) 平成 30 年本科 5 年 (現:宇部興産株式会社)
- *3) 平成 29 年専攻科 2 年 (現:東京工業大学大学院 総合理工学研究科)
- *4) 平成 30 年専攻科 2 年 (現:京都大学大学院 工学研究科)
- *5) 平成 30 年専攻科 2 年 (現:九州大学大学院 数理学府)
- *6) オリエント化学工業株式会社 (2018 年定年退職)
- *7) 特命教授

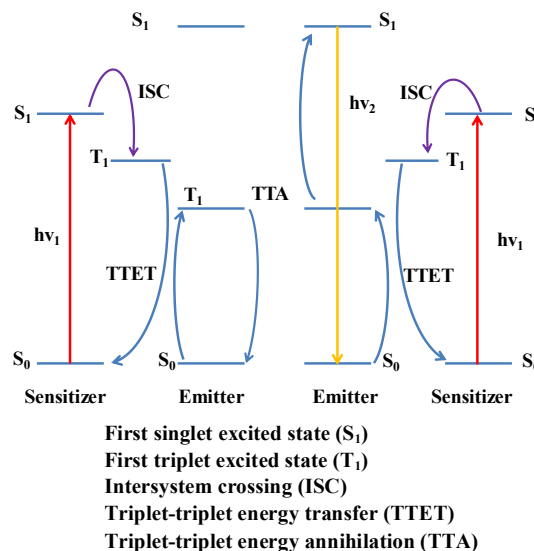


Fig.1 Light emission principle of photon upconversion between both sensitizer and emitter dyes.

Tetra-S-Allyl Phthalocyanine Pd (II) ((AllylS)4Pc-Pd)(オリエント化学工業 (株) 提供サンプル)と発光体としてテトラセン誘導体 Rubrene を組み合わせた [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] 及び [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系 Toluene 溶液を調製した。

2.2 光 UC 色素系の光学特性評価

増感剤色素溶液と調製した 2 つの光 UC 色素系溶液の光学特性評価の測定は、凍結脱気セルを使用した数回の凍結脱気による溶存酸素除処理後に測定を行った。

2.2.1 光 UC 色素系の光 UC 蛍光の光 UC 色素の濃度・組成依存性の測定

光 UC 色素系の光 UC 蛍光の光 UC 色素の濃度・組成依

存性を確認するために、光 UC 色素系を使用した Toluene 溶液中で、増感剤色素(AllylO)4Pc-Pd 及び(AllylS)4Pc-Pd の濃度を 0.005, 0.010 mM、発光体色素 Rubrene の濃度を 0, 1.0, 1.5, 2.0 mM の濃度で変化させて、蛍光スペクトル測定を行った。蛍光スペクトルから $\lambda = 568$ nm の光 UC 蛍光の光 UC 色素の濃度・組成依存性を確認した。

2.2.2 光 UC 色素の光 UC 蛍光の励起光強度依存性の測定

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、光 UC 色素系の Toluene 溶液中で、励起波長 $\lambda_{exc} = 670$ nm、出力 1.0-11.0 mW 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 $\lambda = 568$ nm の光 UC 蛍光の励起光強度依存性を確認した。

2.2.3 光 UC 色素系の相対光 UC 量子収率, Φ_{UC} の測定

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^{6,7)}。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 Quantaaurus-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

Fig.2 は、増感剤色素と発光体色素を混合した [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系及び [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系の Toluene 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルである。測定結果から、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系の吸収波長域は $\lambda = 200\sim 400$ nm, $400\sim 560$ nm, $650\sim 680$ nm であった。 $\lambda = 650\sim 680$ nm ($\lambda_{max} = 665$ nm) の領域は(AllylO)4Pc-Pd の Q-band に基づくピークである。 $\lambda = 400\sim 560$ nm の領域は Rubrene の吸収に基づくピークである。 $\lambda = 200\sim 400$ nm の領域は(AllylO)4Pc-Pd の Soret-band に基づくピークである。[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系の吸収波長域は $\lambda = 200\sim 400$ nm, $400\sim 560$ nm, $650\sim 700$ nm であった。 $\lambda = 650\sim 700$ nm ($\lambda_{max} = 675$ nm) の領域は(AllylS)4Pc-Pd の Q-band に基づくピークである。 $\lambda = 400\sim 560$ nm の領域は Rubrene の吸収に基づくピークである。 $\lambda = 200\sim 400$ nm の領域は(AllylS)4Pc-Pd の Soret-band に基づくピ

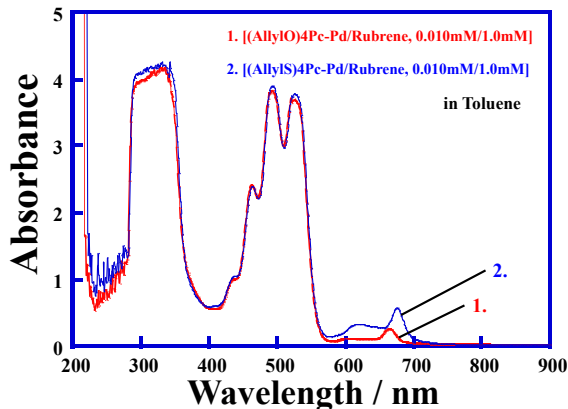


Fig.2 UV-Vis absorption spectra of (1) [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene] photon UC dyes systems in toluene.

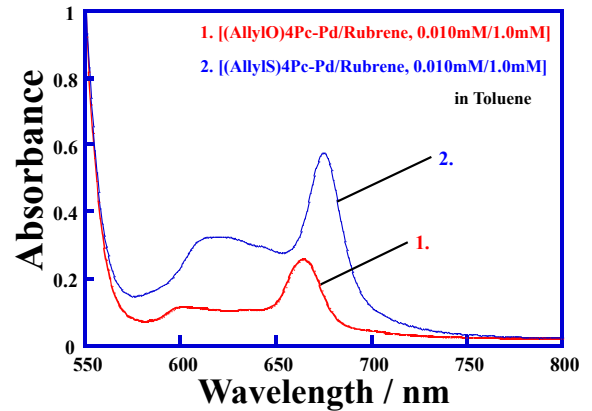


Fig.3 UV-Vis absorption spectra of (1) [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene] photon UC dyes systems in toluene.

ークである。

Fig.3 は、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系及び[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.010mM/1.0mM] 光 UC 色素系の Toluene 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルの Q-band の部分を拡大したグラフである。測定結果より、各フタロシアニン誘導体色素の Q-band 領域において(AllylO)4Pc-Pd と比較して(AllylS)4Pc-Pd では吸収波長範囲が拡大し、吸収強度は大きくなることが確認できた。これにより、増感色素のヘテロ元素を O 原子から S 原子に置換することで光 UC における吸収特性が向上したことが確認された。

Fig.4 は[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] 光 UC 色素系 (曲線 1) 及び[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] 光 UC 色素系 (曲線 2) の Toluene 溶液の励起波長 $\lambda_{exc} = 670$ nm, 10 mW レーザーで測定した場合の発光スペクトルである。測定結果から、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] 光 UC 色素系の発光ピークは $\lambda = 550\sim 650$ nm, $650\sim 700$ nm, $700\sim 750$ nm, $980\sim 1080$ nm であった。 $\lambda = 980\sim 1080$ nm の領域は(AllylO)4Pc-Pd の燐光に基づくピークである。 $\lambda = 700\sim 750$ nm の領域は(AllylO)4Pc-Pd の蛍光に基づくピークである。 $\lambda = 650\sim 700$ nm

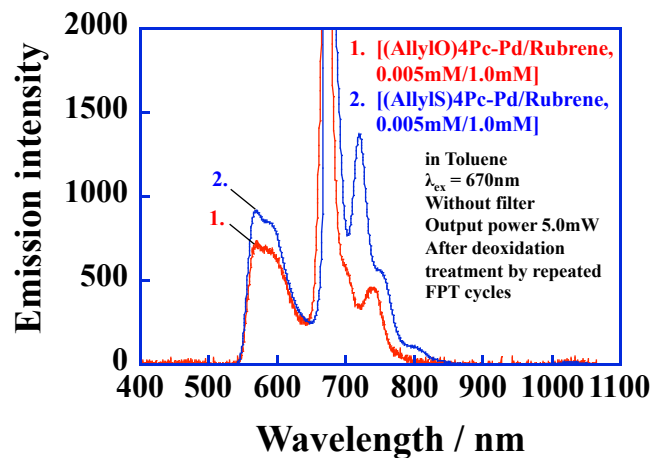


Fig.4 Emission spectra of (1) [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] photon UC dyes systems under laser excitation at $\lambda_{exc} = 670$ nm in toluene after deoxidation treatment by repeated freeze-pump-thaw (FPT) cycles.

の領域は励起光源として用いた 670 nm レーザーに基づくピークである。 $\lambda = 550\text{--}650\text{ nm}$ の領域は[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系の光 UC 蛍光に基づくピークである。[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系の発光ピークは $\lambda = 550\text{--}650\text{ nm}$, $650\text{--}700\text{ nm}$, $700\text{--}750\text{ nm}$, $980\text{--}1080\text{ nm}$ であった。 $\lambda = 980\text{--}1080\text{ nm}$ の領域は(AllylS)4Pc-Pd の燐光に基づくピークである。 $\lambda = 700\text{--}750\text{ nm}$ の領域は(AllylS)4Pc-Pd の蛍光に基づくピークである。 $\lambda = 650\text{--}700\text{ nm}$ の領域は励起光源として用いた 670 nm レーザーに基づくピークである。 $\lambda = 550\text{--}650\text{ nm}$ の領域は[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系の光 UC 蛍光に基づくピークである。励起波長 670 nm の場合に測定された両色素系の発光スペクトル測定結果を比較すると、[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系の方が[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系よりも波長領域 540-640 nm に観測された光 UC 蛍光のピーク強度が高いことが確認された。これにより、増感色素のヘテロ元素を O 原子から S 原子に置換することで光 UC における蛍光特性が向上したことが確認された。増感剤色素濃度を 0.005 mM 一定として、発光体色素濃度を各々 1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM として濃度・組成比を変化させた各光 UC 色素系の発光スペクトルを比較すると、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM] , [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1.0mM]光 UC 色素系の場合、光 UC 蛍光強度が最も高く観測された。

Fig.5 は[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系 (直線 1) 及び[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系 (直線 2) の Stern-Volmer プロットである。横軸に各光 UC 色素系の Rubrene の濃度、縦軸は Rubrene が存在しないときの増感剤色素の燐光強度 I_p^0 と発光体色素 Rubrene 濃度を変化させた各光 UC 色素系中の増感剤色素の燐光強度 I_p の比である。得られた直線の傾き Stern-Volmer 定数 K_{sv} は増感剤色素の励起三重項分子がエネルギー移動を起こして基底状態から励起三重項分子となる発光体色素にエネルギーを受け渡す、異種励起三重項分子間エネルギー移動の起こりやすさを意味する。[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] と [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene] 光 UC 色素系を比較すると、

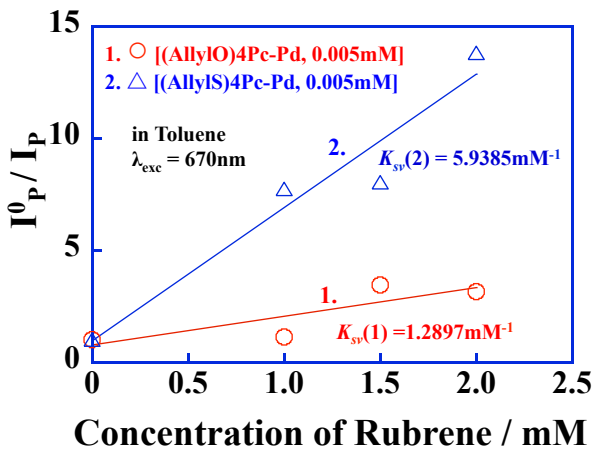


Fig.5 Stern-Volmer plots for the phosphorescence quenching of (1) [(AllylO)4Pc-Pd, 0.005mM/Rubrene] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd, 0.005mM/Rubrene] photon UC dyes systems under laser excitation in toluene after deoxidation treatment by repeated freeze-pump-thaw (FPT) cycles.

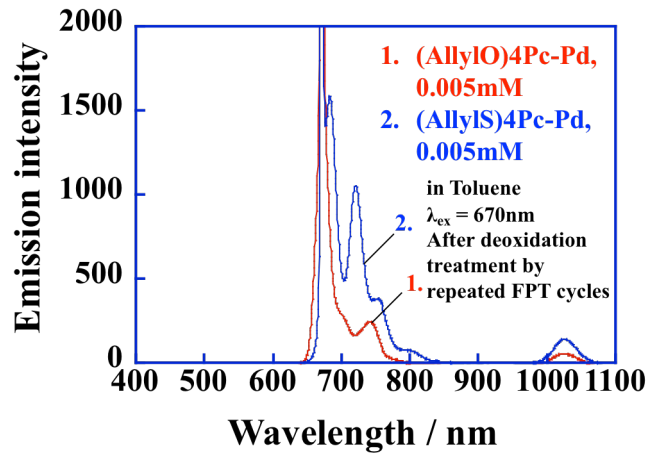


Fig.6 Emission spectra of (1) [(AllylO)4Pc-Pd, 0.005mM] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd, 0.005mM] sensitizer dyes under laser excitation at $\lambda_{exc} = 670\text{ nm}$ in toluene after deoxidation treatment by repeated freeze-pump-thaw (FPT) cycles.

[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系の傾き K_{sv} が 4.6 倍大きいことが観測された。このことから[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系の方が TTET のエネルギー移動効率が高いと考えられる。

Fig.6 は[(AllylO)4Pc-Pd, 0.005mM]増感剤色素 (曲線 1) 及び [(AllylS)4Pc-Pd, 0.005mM]増感剤色素 (曲線 2) の Toluene 溶液の励起波長 $\lambda_{exc} = 670\text{ nm}$, 10 mW レーザーで測定した場合の発光スペクトルである。 $\lambda = 980\text{--}1080\text{ nm}$ の領域は増感剤色素 (AllylO)4Pc-Pd 及び(AllylS)4Pc-Pd の燐光に基づくピークである。両色素の燐光強度 I_p^0 を比較すると、(AllylS)4Pc-Pd の方が、約 2 倍程度大きい。S をヘテロ元素に含むフタロシアニン誘導体色素の方が燐光スペクトルのピークがはっきりして燐光寿命が長いと考えられることから、励起三重項にある時間が長くなり TTET が起こりやすくなったと考えられる。ここで燐光のピークが色素系 2 の方がはっきりしている理由として、O 原子よりも S 原子の方が原子が大きいため、重原子効果により禁制遷移が起こりやすくなり項間交差が起こりやすくなったためと共役系が拡張されたことによる共鳴安定化によって燐光寿命が長くなっているためと考えられる。

Fig.7 は[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.01mM/1.0mM]光 UC 色素系及び[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.01mM/1.0mM]光 UC 色素系の Toluene 溶液の励起波長 $\lambda_{exc} = 670\text{ nm}$, 10 mW レーザーで測定した場合のフタロシアニン誘導体色素の燐光スペクトルである。測定結果から、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.01mM/1mM]光 UC 色素系と [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.01mM/1mM]光 UC 色素系の燐光強度は同程度であった。ヘテロ元素が O であるフタロシアニン誘導体色素系の方がより効率的に三重項→三重項エネルギー移動 (TTET) を行っており、それにより光 UC 蛍光強度が大きくなったことが示唆された。

Fig.8 は光 UC 色素系の光 UC 蛍光の相対量子収率、 Φ_{uc} である。曲線 1 が[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM]光 UC 色素系、曲線 2 が [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM]光 UC 色素系のプロットである。両光 UC 色素系を比較すると、[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM] の Φ_{uc} が高いことが確認された。

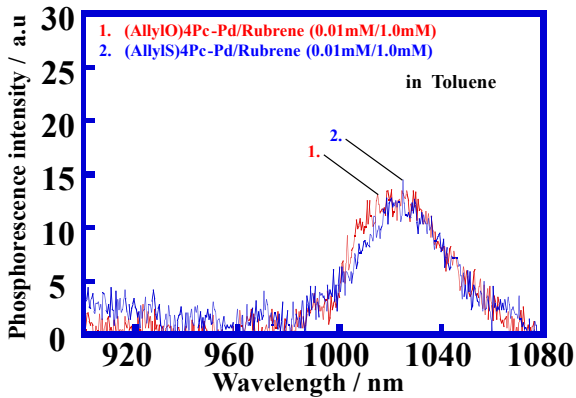


Fig.7 Phosphorescence spectra of (1) [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene] photon UC dyes systems in toluene under excitation at $\lambda_{exc} = 670$ nm after deoxidization treatment with repaired Freeze-Pump-Thaw (FPT) cycles, respectively.

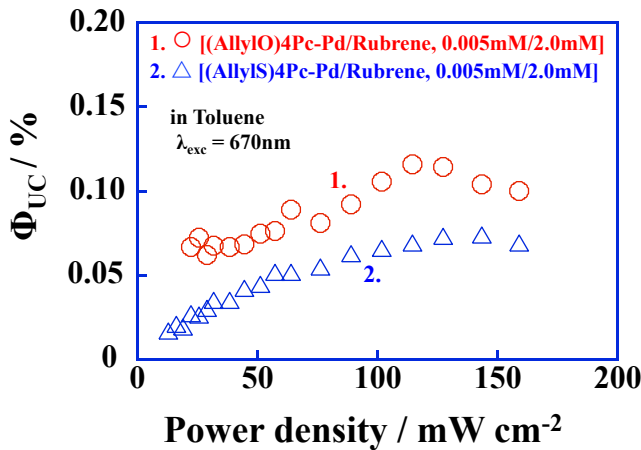


Fig.8 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{uc} of (1) [(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM] and (2) [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM] photon UC dyes systems under laser excitation at $\lambda_{exc} = 670$ nm in toluene after deoxidization treatment by repeated freeze-pump-thaw (FPT) cycles.

[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM]光 UC 色素系は光 UC 蛍光強度が高く、Stern-Volmer プロットの傾き K_{sv} も大きいですが、 Φ_{uc} は[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/1mM]光 UC 色素系が高くなるのは、 Φ_{uc} を算出する際に測定試料の吸光度を分母に用いて計算するため、励起光波長 $\lambda_{exc} = 670$ nm における吸光度は[(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene, 0.005mM/2.0mM]光 UC 色素系の方が約 2 倍であるためと考えられる⁸⁻¹²⁾。

4. 結言

[(AllylO)4Pc-Pd/Rubrene] 光 UC 色素系よりも [(AllylS)4Pc-Pd/Rubrene]光 UC 色素系の方が Q-band において吸収波長範囲が広くなり、吸収強度が増加したことからヘテロ元素 S を有するフタロシアニン誘導体の方が、吸収特性が良好であることが確認できた。一方、各光 UC 色素系の蛍光スペクトルと燐光スペクトルから、ヘテロ元素 S を有するフタロシアニ

ン誘導体を使用した光 UC 色素系の方が TTET の起こる効率が低い可能性が示唆され、光 UC 発光効率が向上したと考えられる。

参考文献

- 1) Radiy R. Islangulov, 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, and H. Yamane, *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).
- 6) J.N. Demas, G.A. Crosby, "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review", *J. Phys. Chem.* **75** (8), 991-1024 (1971).
- 7) A. Alessi, M. Salvalaggio, and G. Ruzzon, "Rhodamine 800 as reference substance for fluorescence quantum yield measurements in deep red emission range", *Journal of Luminescence* **134**, 385-389 (2013).
- 8) 堀 直人, 山崎 康寛, 長村 利彦, 山根 大和, "(赤—黄) 波長変換を示す新規光アップコンバージョン色素系", 第 53 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, 北九州国際会議場, **PC-3-053**, p.92, July 2016.
- 9) 堀 直人, 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系", 2016 年光化学討論会, 東京大学駒場第一キャンパス, **1B18**, Sept 2016.
- 10) M. Taguchi, Y. Yamasaki, T. Nagamura and H. Yamane, "Photon Upconversion Dyes System using Novel Phthalocyanine Derivative Dye containing the Hetero Element and the Ethyl Hexyl Terminal Group", *28th Annual Meeting of MRS-J*, 2898, **G1-P20-024** (2018).
- 11) 櫻井 栞, 山根 大和, "ヘテロ元素含有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 8 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 和歌山県勤労福祉会館, **PSO-13**, 2018 年 12 月.
- 12) 櫻井 栞, 高時 元汰, 田口 正崇, 山根 大和, "ヘテロ元素含有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光エネルギー変換特性", 第 56 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, 北九州国際会議場, **PC-1-005**, p.23, July 2019.

(2019 年 11 月 5 日 受理)