

発光色素含有多分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

浦田 恭聖^{*1)}・高時 元汰^{*2)}・小西 秀和^{*3)}・長村 利彦^{*4)}・山根 大和

Research and Development of Photon Upconversion Dyes System using Hyperbranched Copolymer with Emitter Dye

Yasutaka URATA, Genta TAKATOKI, 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 800-2,500 nm 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, we constructed the dyes system by copolymerizing emitter monomer, second component monomer and initiator monomer and introducing sensitizer into that for the purpose of improving the efficiency of the organic thin film solar cell. Then, we studied to produce the film by concentrating and immobilizing this photon UC dyes system.

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

1. 緒言

光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(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: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⁾(Fig.1)。もし、この光UC色素系で波長800~2,500 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して太陽電池や光医療等へ応用することができる²⁾。

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目的として、発光体色素モノマーと第2成分モノマーと開始剤モノマー(Initiator)を

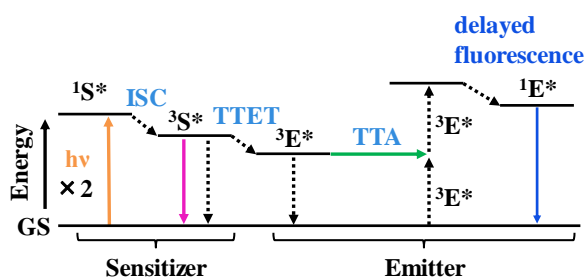


Fig.1 Light emission principle of photon upconversion.

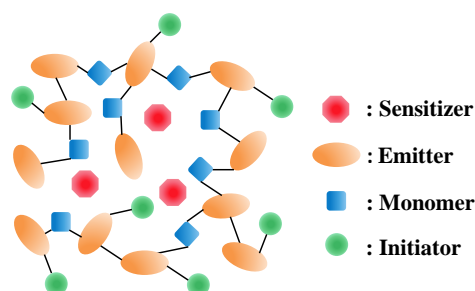


Fig.2 Schematic illustration of the photon UC system with hyperbranched copolymer containing emitter dyes.

多分岐共重合化し、これに増感剤色素を導入して色素系を構築することによって、光UC色素を濃縮・固定化して固体膜化することを検討した(Fig.2)。

2. 実験方法

2.1. 第2成分モノマー-Divinylbenzene (DVB) 及び脂環ジビニルエーテルモノマー (ONB-DVE) を用いた発光体色素含有多分岐共重合体の合成

発光体色素モノマーのBIOC-ANT-AE (BAA) 0.362 g (0.747 mmol)に第2成分モノマーのDivinylbenzene (DVB) 2.66×10^{-2} ml (1.50×10^{-4} mol) と開始剤モノマーのDimethyl 2,2'-Azobis(isobutyrate) (MAIB) 0.0172 g (0.0747 mmol)を加えて、(BAA/DVB/MAIB)のmol比を50/10/5とし、これにベンゼン(脱水)を1.50 ml加えて、353 K, 4 h還流することで多分岐共重合体を合成した。また、同様にして(BAA/DVB/MAIB)のmol比を50/30/5, 50/50/5として共重合体を合成した。

*1) 平成29年専攻科2年 (現:旭化成株式会社)

*2) 平成30年専攻科2年 (現:京都大学大学院 工学研究科)

*3) 旭有機材株式会社

*4) 特命教授

また、第2成分モノマーを脂環ジビニルエーテルモノマー (ONB-DVE) 2.70×10^2 ml (1.50×10^4 mol) に変えて、上記と同様の操作を行い、(BAA/ONB-DVE/MAIB)のmol比が50/10/5, 50/30/5, 50/50/5の共重合体を合成した。

2.2. (増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)及び(増感剤色素モノマー/発光体色素含有多分岐共重合体)光UC色素系の固体膜化

増感剤色素モノマー Palladium (II) Protoporphyrin IX (Pd(II)PPIX) 5.00×10^{-4} g (7.47×10^{-7} mol)と増感剤色素モノマーの50倍のモル比の発光体色素モノマーBAAをテトラヒドロフラン1.00 mlに加えて溶解させた。この溶液をスライドガラスに滴下して313 Kに温めたホットプレート上で乾燥させた後、スライドガラス上に生成した固体膜を真空乾燥した。また、同様の操作を増感剤色素モノマーと発光体色素含有多分岐共重合体でも行い、固体膜化した。Fig.3は本実験で用いた増感剤色素モノマーと発光体色素モノマーの化学構造式である。

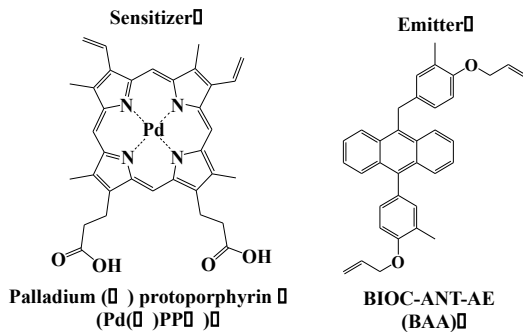


Fig.3 Chemical structures of sensitizer and emitter dyes.

2.3. 光UC色素系の光学特性評価

(増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)光UC色素系のAnisole溶液および増感剤色素モノマー/発光体色素含有多分岐共重合体光UC色素系のAnisole溶液を調製し、透明石英セルを用いて紫外-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、固体膜化した(増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)光UC色素系および(増感剤色素モノマー/発光体色素含有多分岐共重合体)光UC色素系についても紫外-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。

3. 結果及び考察

Fig.4は増感剤色素モノマーPd(II)PPIX と発光体色素モノマーBAAの[Pd(II)PPIX/BAA, 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線1)のAnisole溶液および増感剤色素Pd(II)PPIX と第二成分にDVBを使用した発光体色素含有多分岐共重合体の[Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線2), [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線3)及び

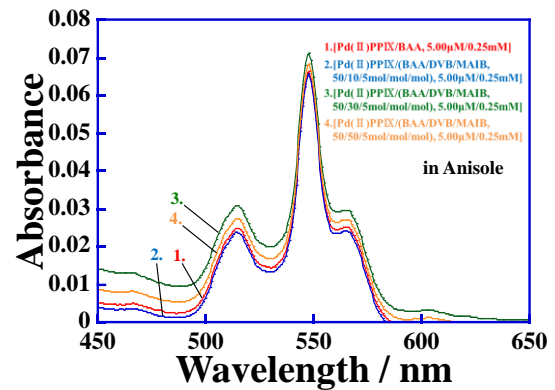


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 5.00 μ M/0.25mM], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM] photon UC dyes systems in anisole.

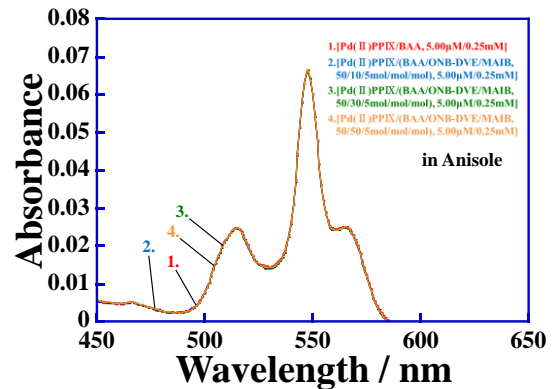


Fig.5 UV-Vis absorption spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 5.00 μ M/0.25mM], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM] photon UC dyes systems in anisole.

[Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線4)のAnisole溶液のUV-Vis吸収スペクトルである。Fig.5は増感剤色素モノマーPd(II)PPIX と発光体色素モノマーBAAの[Pd(II)PPIX/BAA, 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線1)のAnisole溶液および増感剤色素Pd(II)PPIX と第二成分にONB-DVEを使用した発光体色素含有多分岐共重合体の[Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線2), [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線3)及び[Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00 μ M/0.25mM]光UC色素系(曲線4)のAnisole溶液のUV-Vis吸収スペクトルである。測定結果より、 $\lambda = 500 \sim 580$ 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

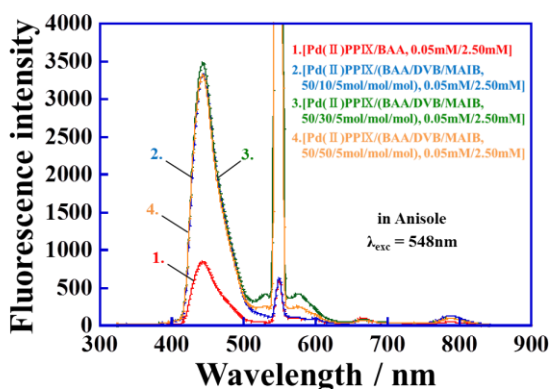


Fig.6 Fluorescence spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 5.00μM/0.25mM], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM] photon UC dyes systems in anisole under excitation at $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ after deoxidization treatment with replacement by N_2 gas, respectively.

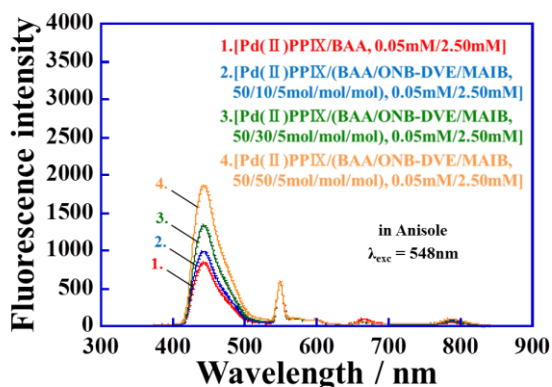


Fig.7 Fluorescence spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 5.00μM/0.25mM], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 5.00μM/0.25mM] photon UC dyes systems in anisole under excitation at $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ after deoxidization treatment with replacement by N_2 gas, respectively.

た。この結果から、 $\lambda = 514\text{ nm}$, 548 nm , 565 nm を励起波長 λ_{exc} として蛍光測定を行った。

Fig.6は濃度比0.05 mM/2.50 mMで調製した(増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)光UC色素系[Pd(II)PPIX/BAA] (曲線1)のAnisole溶液、および増感剤色素Pd(II)PPIX 1molに対して(BAA/DVB/MAIB)混合比50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/molで合成した発光体色素含有多分岐共重合体を混合した光UC色素系(曲線2, 3, 4) Anisole溶液を窒素置換溶存酸素脱気処理後の励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ の蛍光スペクトル測定結果である。一方、**Fig.7**は濃度比0.05 mM/2.50 mMで調製した(増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)光UC色素系[Pd(II)PPIX/BAA] (曲線1)のAnisole溶液、および増感剤色素Pd(II)PPIX 1molに対して(BAA/DVB/ONB-DVE)混合比50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/mol

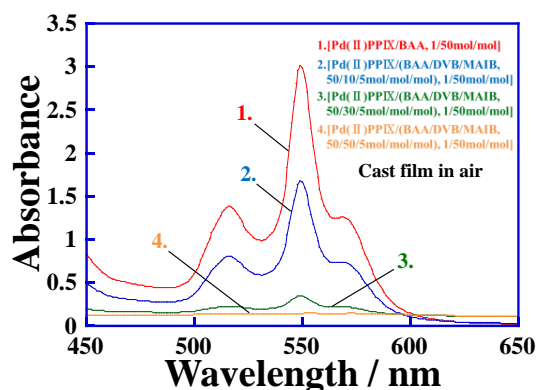


Fig.8 UV-Vis absorption spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol] photon UC dyes systems cast films in air.

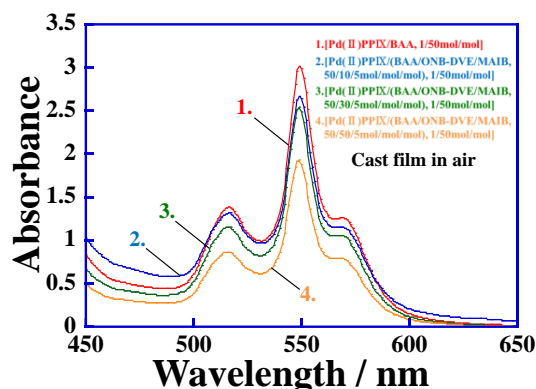


Fig.9 UV-Vis absorption spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol] photon UC dyes systems cast films in air.

で合成した発光体色素含有多分岐共重合体を混合した光UC色素系(曲線2, 3, 4) Anisole溶液を窒素置換溶存酸素脱気処理後の励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ の蛍光スペクトル測定結果である。結果より、モノマー混合光UC色素系の(1/50)(曲線1)とDVBを用いた共重合体混合光UC色素系の(1/50/10/5)(曲線2)と(1/50/30/5)(曲線3)と(1/50/50/5)(曲線4)とONB-DVEを用いた共重合体混合光UC色素系の(1/50/10/5)(曲線2)と(1/50/30/5)(曲線3)と(1/50/50/5)(曲線4)の7つの系において、400~500 nm波長域でBAAの蛍光である光UCを確認した。上述の結果から、励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ の場合は6つの発光体色素含有共重合体の光UC色素系が発光体色素の単量体の光UC色素系よりも強い光UC蛍光強度を示した。紫外可視吸収スペクトル測定の結果から、300~400 nmのBAAの吸収波長領域において吸収強度はほぼ同程度であったので、BAAの再吸収の影響はないと考えられた。以上の結果から、励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ においてDVBを用いた発光体色素含有共重合体の光UC色素系とONB-DVEを用いた発光体色素含有共重合体の光

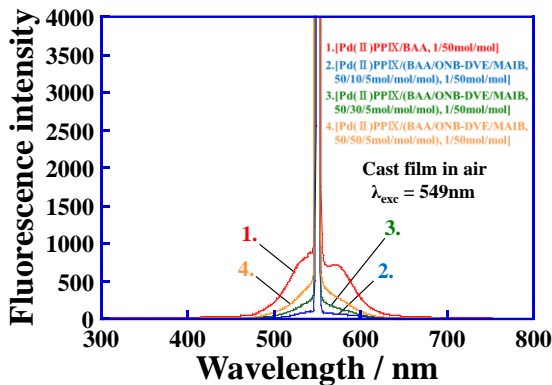


Fig.10 Fluorescence spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/DVB/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol] photon UC dyes systems cast films in air under excitation at $\lambda_{exc} = 549\text{nm}$.

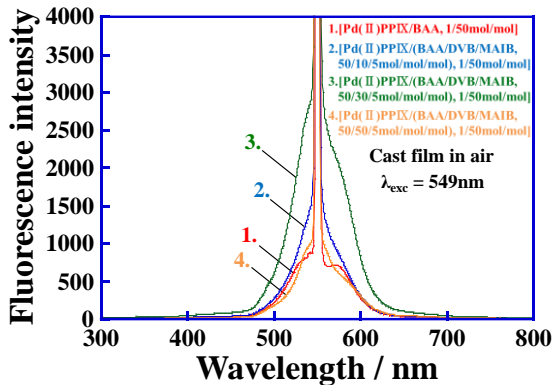


Fig.11 Fluorescence spectra of (1) [Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol], (2) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/10/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], (3) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/30/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol], and (4) [Pd(II)PPIX/(BAA/ONB-DVE/MAIB, 50/50/5mol/mol/mol), 1/50mol/mol] photon UC dyes systems cast films in air under excitation at $\lambda_{exc} = 549\text{nm}$.

UC色素系はどちらも発光体色素の単量体の光UC色素系よりも変換効率が良いことが確認された。また、DVBを用いた発光体色素含有共重合体の光UC色素系とONB-DVEを用いた発光体色素含有共重合体の光UC色素系を比較した場合、DVBを用いた発光体色素含有共重合体の光UC色素系の方がONB-DVEを用いた発光体色素含有共重合体の光UC色素系よりも光UC変換効率が良いことが確認された。

Fig.8は[Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol]光UC色素系(曲線1)のフィルムおよび増感剤色素Pd(II)PPIXと発光体色素含有多分岐共重合体(BAA/DVB/MAIB)の光UC色素系(曲線2, 3, 4)のフィルムのUV-Vis吸収スペクトルである。Fig.9は[Pd(II)PPIX/BAA, 1/50mol/mol]色素系(曲線1)のフィルムおよび増感剤色素Pd(II)PPIXと発光体色素含有多分岐共重合体(BAA/ONB-DVE/MAIB)の光UC色素系(曲線2, 3, 4)のフィルムのUV-Vis吸収スペクトルである。測定結果から、 $\lambda = 500\text{--}580\text{nm}$ 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。 $\lambda = 516\text{nm}, 549\text{nm}, 568\text{nm}$ を励起光波長 λ_{exc} として蛍光測定を行った。

Fig.10は混合比1/50 mol/molで調製したモノマー光UC色素系[Pd(II)PPIX/BAA](曲線1)のフィルムと、増感剤色素Pd(II)PPIX 1molに対して(BAA/DVB/MAIB)混合比50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/molで合成した発光体色素含有多分岐共重合体を混合した光UC色素系(曲線2, 3, 4)フィルムの励起波長 $\lambda_{exc} = 549\text{nm}$ の蛍光スペクトル測定結果である。Fig.11は混合比1/50 mol/molで調製したモノマー光UC色素系[Pd(II)PPIX/BAA](曲線1)のフィルムと、増感剤色素Pd(II)PPIX 1molに対して(BAA/ONB-DVE/MAIB)混合比50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/molで合成した発光体色素含有多分岐共重合体を混合した光UC色素系(曲線2, 3, 4)フィルムの励起波長 $\lambda_{exc} = 549\text{nm}$ の蛍光スペクトル測定結果である。結果より、モノマー混合光UC色素系の(1/50)(曲線1)とDVBを用いた共重合体混合光UC色素系の(1/50/10/5)(曲線2)と(1/50/30/5)(曲線3)と(1/50/50/5)(曲線4)とONB-DVEを用いた共重合体混合光UC色素系の(1/50/10/5)(曲線2)と(1/50/30/5)(曲線3)と(1/50/50/5)(曲線4)の7つの系において、励起波長である549 nm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分子の空間密度が高くなり、エキシマを形成したためのものであると考えられた。また、本実験ではモノマー色素系のフィルム及び発光体色素含有多分岐共重合体を混合した色素系フィルムの両方の光UC色素系においてBAAの蛍光である光UCは確認できなかった³⁷⁾。この原因としては、本実験の作製法による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と考えられた。

4. 結言

溶液系の場合、第2成分モノマーDivinylbenzene (DVB)または脂環ジビニルエーテルモノマー(ONB-DVE)を使用した発光体色素含有多分岐共重合体を混合した(増感剤色素モノマー/発光体色素含有多分岐共重合体)光UC色素系はモノマー混合(増感剤色素モノマー/発光体色素モノマー)光UC色素系と比較して光UC蛍光の変換効率が良いことが確認された。一方で、フィルム系の場合には発光体色素の単量体と発光体色素共重合体のどちらの光UC色素系でも有意な光UCを確認できなかった。

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) 浦田 恭聖, 山崎 康寛, 長村 利彦, 山根 大和, “光アップコンバージョン色素系含有多分岐共重合体の研究開発”, 第54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、2017 7/1) PF-4-085, p.92.
- 4) 浦田 恭聖, 山崎 康寛, 長村 利彦, 山根 大和, “光アップコンバージョン色素系含有多分岐共重合体の発光特性”, 2017年光化学討論会 (東北大学青葉山キャンパス, 2017 9/4-6) 1P02.
- 5) 山根 大和, 浦田 恭聖, 堀 直人, 高時 元汰, 山崎 康寛, 長村 利彦, “光アップコンバージョン色素系含有ハイパーブランチコポリマーの上方エネルギー変換”, 2017年電気化学会秋季大会 (長崎大学文教地区キャンパス, 2017 9/10-11) 2L12.
- 6) Hirokazu Yamane, Urata Yasutaka, Genta Takatoki, Hidekazu Konishi, Toshikiko Nagamura, “Light emission characteristics of hyperbranched copolymer with photon upconversion dyes system”, *ISOME2018 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics* P-48 (2018).
- 7) 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).

(2020年11月 4日 受理)