

光アップコンバージョン色素系含有（高分子/液晶）複合膜

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

(Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System
Genta TAKATOKI, Yasutaka URATA, Hidekazu KONISHI, and Hirokazu YAMANE

Abstract

Photon upconversion (UC) is a technique to convert long wavelength light into short wavelength light. In recent years, the photon upconversion by TTA (triplet-triplet annihilation) mechanism attracting attention is observed in the solution system mainly, and it is indispensable to provide a solid film of the photon UC dyes system for the application to organic thin film solar cells. Also, it is required to be used in atmosphere without deoxidization treatment. In this study, we examined to construct (polymer/liquid crystals) composite films including photon UC dyes system.

Keywords : Photon upconversion, Dyes system, Triplet-triplet annihilation, (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ている^{1,2)}。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、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、光触媒や光医療等へ応用することができる。本研究室では、増感剤としてフタロシアニン誘導体色素とテトラセン誘導体色素を使用した光UC色素系において(赤→黄)波長変換を示す光UC色素系を検討してきた^{3,4)}。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、実用化のためには固体フィルム化が必要である。また、溶存酸素の脱気処理無しで大気下での利用の実現が望まれる。フィルム化の検討は、高分子へ色素低分子を分散させる系があるが、固体系ではUC発光効率が低いなど課題が多い。そこで本研究室では、増感剤色素と発光体色素と開始剤(Initiator)を導入した多岐共重合体(ハイパーブランチコポリマー)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問題点の解決の手がかりを得ている^{5,6)}。さらに、本研究室では、これまでに増感剤色素の末端置換基を構成するヘテロ元素が異なる二つのフタロシアニン誘導体色素と発光体色素を組み合わせたその色素系の分光特性を比較検討した。その結果、増感剤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、フタロシアニン誘導体色素のQ-band領域において吸収波長範囲が拡大し、吸収強度は大きくなり、光UCにおける吸収特性が向上したことが分かった。さらに、色

素系において、Toluene溶液中で $\lambda = 670 \text{ nm}$, 10 mW レーザー励起による赤色から黄色への光UC蛍光強度の増大を確認した⁷⁾。

本研究では、上記の研究開発課題を克服し、光UCの高効率化を実現する目的で、光UC色素を濃縮・固定化するために、光UC色素系を重合性液晶モノマーを含む低分子液晶に導入し、光重合により高分子のネットワークを構築しその内部に光UC色素系を閉じ込める、光UC色素系含有（高分子/液晶）複合膜を作製し、その光学特性評価を検討した(Fig.1)⁸⁻¹²⁾。

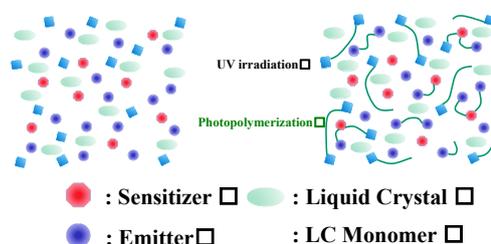


Fig.1 Schematic diagram of the photon upconversion dyes system-containing (polymer/liquid crystals) composite films prepared by introducing the sensitizer monomer and the emitter monomer into the liquid crystals with a polymerizable liquid crystal monomer before and after photopolymerization.

2. 実験方法

2. 1 試料の調製

Sensitizerモノマー(S)としてポルフィリン誘導体色素 Palladium(II)Protoporphyrin-IX (Pd(II)PPIX), Emitterモノマー(E)としてアントラセン誘導体色素BIOC-ANT-AE (BAA) (旭有機材株式会社製)を1:50のモル比で色素系(S-E)とし、色素系、低分子液晶 (E8) (メルク社製), 重合性液晶モノマーRMM141C (LCM) (メルク社製)を任意の重量比でサンプル瓶に秤量し、テトラヒドロフラン(THF) (和光純薬

*1)平成30年専攻科2年(現:京都大学大学院 工学研究科)

*2)平成29年専攻科2年(現:旭化成株式会社)

*3)旭有機材株式会社

特級)を約1 ml加えて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を取り除き光UC色素含有[(S-E)/E8/LCM]複合系を調製した。Fig.2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。

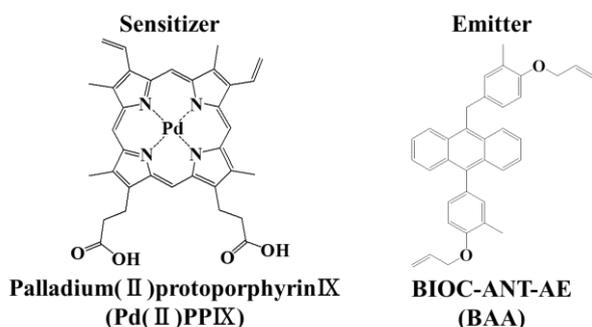


Fig.2 Chemical structures of sensitizer and emitter dyes.

2. 2 光アップコンバージョン色素系含有(高分子/液晶)複合系の光学特性評価

厚さ100 μm のPETフィルムをスペーサーとして、2枚のスライドガラスを用いて調製した複合系を封入し、光学測定用サンプルを作製した。このサンプルを用いて、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。また、リファレンスサンプルにRhodamine Bを用いて光UC蛍光の相対量子収率, Φ_{UC} を測定した。

2. 3 光アップコンバージョン色素系含有(高分子/液晶)複合膜の分光特性評価

調製した複合系の光学測定用サンプルに365 nmの光を30 min照射し、複合系を光重合し複合膜とした。この複合膜サンプルを用いて紫外・可視(UV-vis)吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定を行った。また、複合系と同様に光UC蛍光の相対量子収率, Φ_{UC} 測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.3及びFig.4は光重合前後における重合性液晶モノマー(LCM)を含む液晶(E8)にSensitizer モノマー(S)とEmitterモノマーを(E)導入して作製した光アップコンバージョン(UC)色素系含有(高分子/液晶)複合系及び複合膜[(S-E)/E8/LCM]の紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルである。測定結果より、光重合前後の複合系と複合膜を比較して、同様なスペクトルが観測された。 $\lambda = 500\sim 580\text{ nm}$ 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。この結果から、 $\lambda = 514\text{ nm}, 548\text{ nm}, 565\text{ nm}$ を励起光波長 λ_{exc} として蛍光測定を行った。

Fig.5及びFig.6は[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/60/30, 10/70/20, 10/80/10 wt%で混合した光UC色素系含有(高分子/液晶)複合系及び複合膜[(S-E)/E8/LCM]の光重合前後におけ

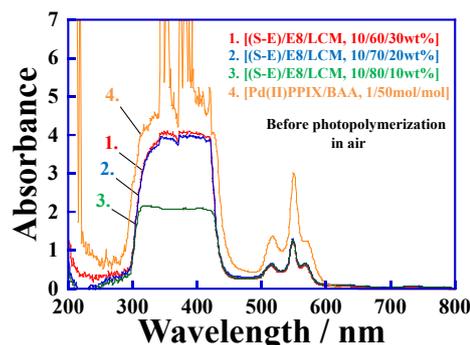


Fig.3 UV-Vis absorption spectra of (polymer/LCs) composite systems with photon upconversion dyes system before photopolymerization in air.

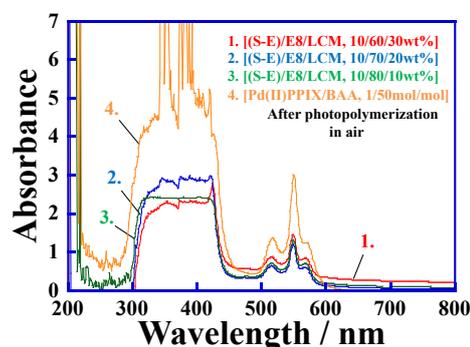


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of (polymer/LCs) composite films with photon upconversion dyes system after photopolymerization in air.

る励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ の蛍光スペクトル測定結果である。結果より、重合前後同様に[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/60/30 wt%の複合系及び複合膜(曲線1)と[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/70/20 wt%の複合系及び複合膜(曲線2)と[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/80/10 wt%の複合系及び複合膜(曲線3)の各々3つの複合系及び複合膜において、400~500 nm波長域でBAAの蛍光である光UC発光を脱酸素処理無し大気下で確認した。上述の結果から、励起波長 $\lambda_{exc} = 548\text{ nm}$ の場合には[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/60/30 wt%の複合系及び複合膜(曲線1)が最も強い蛍光強度を示し、これに次いで[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/70/20 wt%の複合系及び複合膜(曲線2)が二番目に強い蛍光強度を示し、[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/80/10 wt%の複合系及び複合膜(曲線3)が最も弱い蛍光強度を示すことを確認した。ここで紫外・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ことから、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[(S-E)/E8/LCM]の質量比10/60/30 wt%の複合系が最も変換効率が良いことが確認された。以上の3つの複合膜における結果の比較より、変換効率は重合性液晶モノマー(LCM)の質量比が増加するほど高くなる傾向にあると考えられた。この理由としては、重合性液晶モノマーの質量比を上げていくほど、液晶相中に形成される高分子ネットワーク量の割合が高くなり、より小

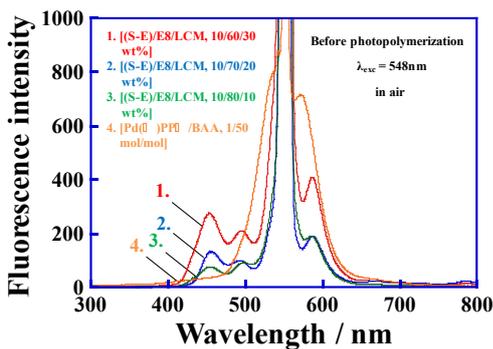


Fig.5 Fluorescence spectra of (polymer/LCs) composite systems with photon upconversion dyes system before photopolymerization in air.

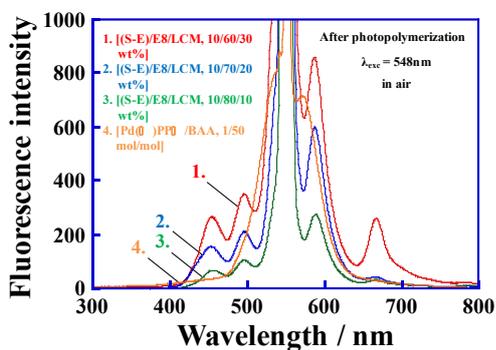


Fig.6 Fluorescence spectra of (polymer/LCs) composite systems with photon upconversion dyes system after photopolymerization in air.

小さな液晶の体積空間が生み出されるため、この空間に閉じ込められたSensitizerモノマーとEmitterモノマーがより効率的に衝突を行うことができるためであると考えられる。今回調製した光UC色素系含有（高分子/液晶）複合膜において、光UC色素系のフィルム化を実現し、溶存酸素の除去処理をしないで大気下での光UC蛍光の発光を確認した。

Fig.7は、励起波長532 nm、最大出力20 mWレーザー励起により測定した光重合前の[(S-E)/E8/LCM]の重量比10/60/30 wt% (曲線1)、10/70/20 wt% (曲線2)及び10/80/10 wt% (曲線3)の各複合系における発光スペクトルである。曲線2、曲線3は曲線1より高い光UC蛍光強度を示し、曲線2と曲線3の強度はほぼ同一の値であった。

Fig.8は、リファレンスサンプルとしてRhodamine Bを用いて測定した光重合前の[(S-E)/E8/LCM]の重量比10/60/30 wt% (曲線1)、10/70/20 wt% (曲線2)及び10/80/10 wt% (曲線3)の各複合系の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} 測定の結果である。全ての色素系において Φ_{UC} はほぼ等しく、約0.1%の効率が示された。

Fig.9は、励起波長532 nm、最大出力20 mWレーザー励起により測定した光重合後の[(S-E)/E8/LCM]の重量比10/60/30 wt% (曲線1)、10/70/20 wt% (曲線2)及び10/80/10 wt% (曲線3)の各複合膜における発光スペクトルである。曲線3が最も高い光UC蛍光強度を示し、次いで曲線2、曲線1の順になった。また、 $\lambda = 650\sim 700$ nmのPd(II)PPIXの燐光

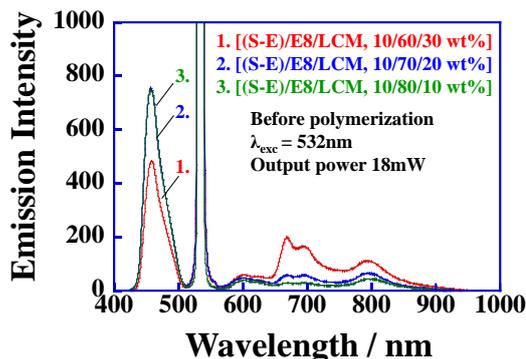


Fig.7 Emission spectra of (polymer/LCs) composite films before photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

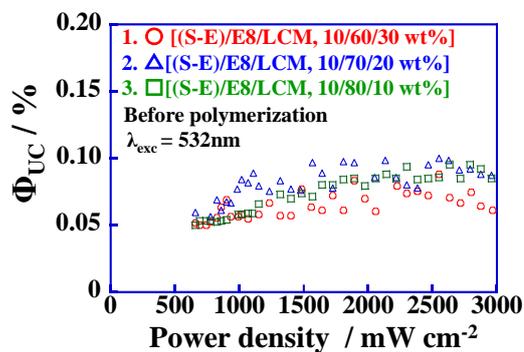


Fig.8 Relative photon UC fluorescence quantum yields of (polymer/LCs) composite film before photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

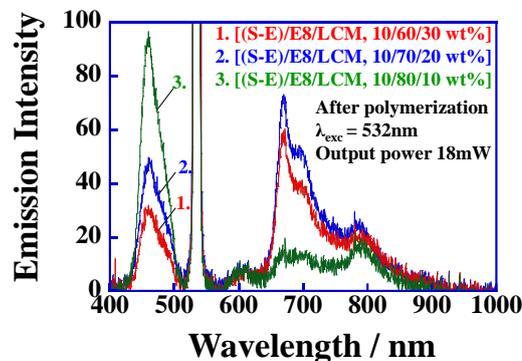


Fig.9 Emission spectra of (polymer/LCs) composite film after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

強度を比較すると曲線3は曲線1、曲線2と比較して非常に小さいことが分かった。Photo.1は、光重合後の[(S-E)/E8/LCM, 10/80/10 wt%]複合膜に励起波長532 nm、出力15 mW緑レーザーを照射した時の発光の様子である。

Fig.10は、リファレンスサンプルとしてRhodamine Bを用いて測定した光重合後の[(S-E)/E8/LCM]の重量比10/60/30 wt% (曲線1)、10/70/20 wt% (曲線2)及び10/80/10 wt% (曲線3)の各複合膜の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} 測定の結果である。10/80/10 wt%の複合膜の Φ_{UC} が最も高く、次いで10/70/20 wt%、10/60/30 wt%の複合膜の順となった。これは、複合膜中で低分子液晶成

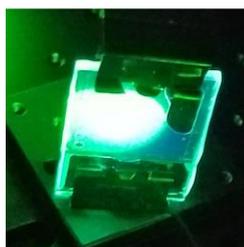


Photo.1 Photon UC fluorescence of [(S-E)/E8/LCM, 10/80/10 wt%] composite film in air during photoexcitation by green laser ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$, 15 mW).

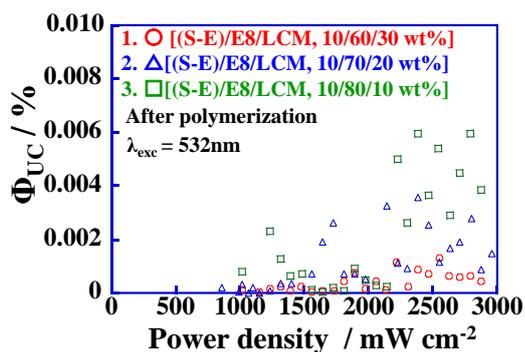


Fig.10 Relative photon UC fluorescence quantum yields of (polymer/LCs) composite film after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$.

分量が多いことにより、分子の運動性が高く保たれ、TTAやTTETなどの衝突・拡散を必要とする光UC色素分子の反応が抑制されにくいためと考える。Fig.9から $\lambda = 650\sim 700 \text{ nm}$ の増感剤色素の蛍光の消光が、TTETによる増感剤色素の励起三重項の消費を示し、上述の結果を裏付けている。

4. 結言

光UC色素含有(高分子/液晶)複合膜を作製し、開発課題である、脱酸素処理無し且つ大気下の条件において光UC蛍光を観測することが可能なフィルム化を達成することができた。しかしながら、光UC蛍光効率は0.01%以下であり、低分子液晶や重合性モノマーの改良など、更なる研究が必要である。また、太陽電池への応用に向けて近赤外光を励起光に用いることのできる色素の導入が望まれる。

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) M. Kawahara, Y. Yamasaki, T. Nagamura, and H. Yamane, "Construction of Photon Upconversion System with the Red - Yellow Wavelength Conversion Function", *Annual Meeting on Photochemistry 2014*, **1C20** (2014).
- 4) 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).
- 5) 高時 元汰, 浦田 康寛, 小西 秀和, 長村 利彦, 山根 大和, "発光体色素多分岐共重合体を用いた光アップコンバージョン色素の研究開発", 第55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, 2018 6/30) **PF-2-017**, p.43.
- 6) Hirokazu Yamane, Yasutaka Urata, 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* (サンメッセ鳥栖 2018 5/31) **P-48** (2018).
- 7) 櫻井 葉, 世木 彩佳, 堀 直人, 高時 元汰, 田口 正崇, 山崎 康寛, 長村 利彦, 山根 大和, 北九州高専工業高等専門学校研究報告 (53) 57-60 2020年1月.
- 8) Mio Yamauchi, Genta Takatoki, Masataka Taguchi, Hidekazu Konishi and Hirokazu Yamane, "Research & Development of (Polymer/Liquid Crystals) Composite Film using the Photon Upconversion Dyes System", *56st Kyushu Joint Symposium of Chemistry Related Branches*, **PF-3-077**, p.77(2019).
- 9) 山内 美緒, 山根 大和, "光アップコンバージョン色素系を用いた光エネルギー変換素子の研究開発", 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(プラザホープ), **PSO-16**, 2018年12月22-23日.
- 10) 山内 美緒, 山根 大和, "光アップコンバージョン色素系を用いた光エネルギー変換素子の研究開発", 第9回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム, 群馬県富岡市妙義グリーンホテル, **PSO-13**, 2019年12月26-27日.
- 11) Shiori Sakurai, Mio Yamauchi, Genta Takatoki, Yasutaka Urata, Hidekazu Konishi, Hirokazu Yamane, "Optical Energy Conversion Films with Photon Upconversion Dyes System", *Polymer Preprints, Japan* **1Pd042**, **Vol. 69**, **No.1** (2020).
- 12) 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-10-021**(2020).

(2021年11月 1日 受理)