

光アップコンバージョン色素系含有（高分子/液晶）複合膜を用いた

光エネルギー変換素子の研究開発

久次 里奈^{*1)}、白潟 和樹^{*2)}、山内 美緒^{*3)}、小西 秀和^{*4)}、山根 大和*

Research & Development of the Optical Energy Conversion Device using (Polymer/Liquid Crystals) Composite Films with Photon Upconversion Dyes System

Rina HISATSUGU, Kazuki SHIRAKATA, Hidekazu KONISHI, and Hirokazu YAMANE

Abstract

Photon upconversion (UC) is a technique that converts long wavelength light with low energy into short wavelength light with high energy. In particular, conversion from near infrared (NIR) light of wavelength 800-2,500 nm to visible (Vis) light by the photon UC efficiency is expected to improve solar cell efficiency, hydrogen production by photolysis, and photomedical care. In our laboratory, we are conducting research and development of light energy conversion devices using photon UC dye systems for the purpose of improving the efficiency of organic thin-film solar cells. In recent years, a method using triplet-triplet annihilation (TTA) has attracted attention because it can perform photon UC using relatively low intensity non-coherent light with significant efficiency. However, it is mainly observed in solution systems, and it is essential to provide photon UC dyes system of solid films for application to organic thin-film solar cells. Also, it must be used in the atmosphere without deoxygenation. In this study, in order to concentrate and immobilize the photon UC dye system, we constructed a (polymer/liquid crystals) composite film containing the photon UC dye system and examined the optimization of the composition ratio. As a result, we observed photon UC fluorescence of the composite film without deoxygenation in the atmosphere. In addition, there was a tendency that the higher the percentage of liquid crystal, the better the efficiency of the photon UC fluorescence of the composite film.

Keywords : Photon upconversion, Dyes system, Thin-film solar cells, Triplet-triplet annihilation, (Polymer/liquid crystal) composite film

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(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^{1,2)}。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、利用可能な光学素子として太陽電池、光触媒及び光医療等へ応用することができる。光UC色素系の研究課題は、光UC色素を濃縮・固定化して固体膜化を実現すること、溶存酸素脱気処理なしでの光UC発光の実現である。本研究室では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目的として、重合性液晶モノマーを含む液晶にSensitizer色素モノマーとEmitter色素モノマーを導入し光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜を構築することによって、液晶中で光UC蛍光を発現させることを検討し(Fig.1)、課題解決への糸口を得てきている³⁻⁶⁾。

そこで本研究では、様々なネマチック液晶を用いて、複合膜の濃度・組成比の最適化を試み、光UC蛍光の発光効率の高い複合膜を探索することを検討した⁷⁻¹²⁾。

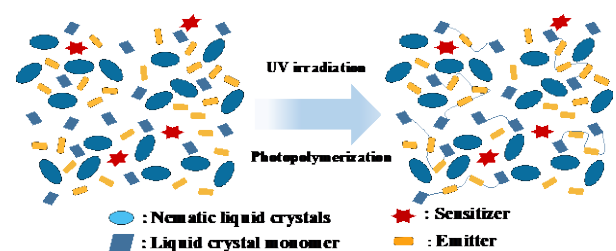


Fig.1 Schematic diagram of the photon upconversion dyes system-containing (polymer/liquid crystals) composite films prepared by introducing the sensitizer monomer and the emitter monomer into the liquid crystals with a polymerizable liquid crystal monomer before and after photopolymerization.

2. 実験方法

2. 1 試料の調製

ポリフィリン誘導体色素である Sensitizer (S)モノマー Palladium (II) Protoporphyrin-IX (Pd(II)PPIX) 2.69×10^{-4} gとアントラセン誘導体色素である Emitter (E)モノマー BIOC-ANT-AE (BAA) 9.73×10^{-3} gを選択し、色素系(S-E)とし、ネマチック低分子混合液晶(E44) 0.04 gと重合性液晶モノマー

*1) 専攻科1年 *2) 専攻科2年

*3) 令和元年専攻科2年 (現:日東電工株式会社)

*4) 旭有機材株式会社

RMM141C (LCM) 0.05 gを加え、光UC色素系含有液晶混合物 [(S-E)/E44/LCM]複合系の組成比10/40/50 wt%とし、テトラヒドロフラン(THF)を加えて4成分を混合した。その後ホットプレート上で加熱(303 K)し、溶媒蒸発法によりTHFを除去した。また、組成依存性を確認するため[(S-E)/E44/LCM]複合系の組成比を10/50/40, 10/60/30, 10/70/20, 10/80/10 wt%とし、同様の操作を行った。

2. 2 光UC色素系含有液晶混合物複合系の分光特性評価

2.1で調製した光UC色素系含有液晶混合物複合系を2枚のスライドガラスとPETフィルムをスペーサーとして用いて挟み込み、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)吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定、発光スペクトルの励起光強度依存性測定を行った。

2. 3 光重合による光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜の調製及びその分光特性評価

測定用サンプルの色素系含有液晶混合物複合系に365 nmの光を30 min照射し、光重合して光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜を調製した。このサンプルを用いて紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定、発光スペクトルの励起光強度依存性測定を行った。

2. 4 光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} の測定

標準試料としてRhodamine Bの量子収率、 Φ_{St} を測定し、以下の(1)式を用いて光重合前後の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} を求めた。Aは吸光度、Iは積分強度、 η は屈折率を示す。添え字のUCは光UC色素系の試料を表し、stは標準試料を示す。

$$\Phi_{UC} = 2\Phi_{St} \left(\frac{A_{st}}{A_{UC}} \right) \left(\frac{I_{UC}}{I_{st}} \right) \left(\frac{\eta_{UC}}{\eta_{st}} \right)^2 \quad (1)$$

3. 結果と考察

Fig.1及び2は光重合前後の[(S-E)/E44/LCM]複合系及び複合膜の紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトルの測定の結果である。重合後を比較すると、同様なスペクトルが観測され、重合後には、高分子ネットワークの形成により白濁化が生じるためスペクトルのベースラインが高くなることが確認された。 $\lambda = 500\sim 580$ nmの波長域において増感剤 (Sensitizer) Pd(II)PP IXのQ-bandに基づく吸収ピークが確認された。

これらの結果より、 $\lambda_{exc} = 515\text{nm}, 548\text{nm}, 567\text{nm}$ を励起波長として蛍光スペクトル測定を行った。

Fig.3及びFig.4は[(S-E)/E44/LCM]の質量比10/40/50, 10/50/40, 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)/E44/LCM]の光重合前後における励起波長 $\lambda_{exc} = 548$ nmの蛍光スペクトル測定結果である。結果より、重合前後同様に各々5つの複合系及び複合膜において、400~500 nm波長域で発光体 (Emitter)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。

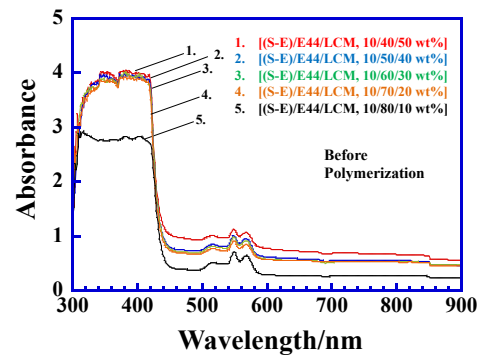


Fig.1 UV-Vis absorption spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite systems before photopolymerization in air.

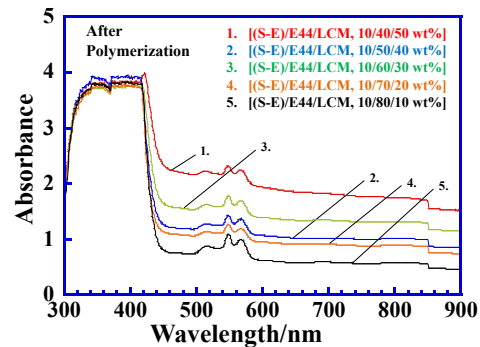


Fig.2 UV-Vis absorption spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite films after photopolymerization in air.

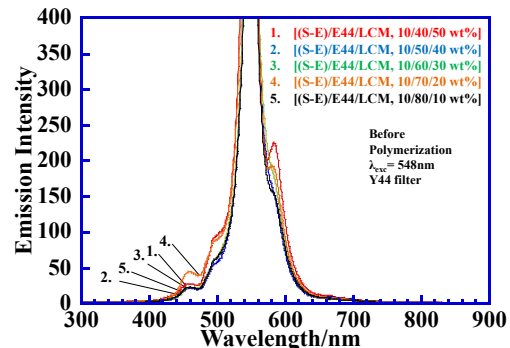


Fig.3 Fluorescence spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite systems with photon upconversion dyes system before photopolymerization in air.

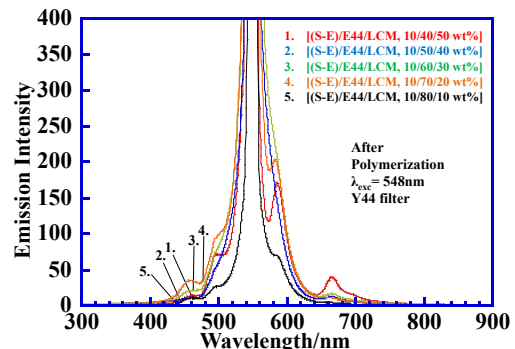


Fig.4 Fluorescence spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite films with photon upconversion dyes system after photopolymerization in air.

Fig.5及び6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後の[(S-E)/E44/LCM]の重量比10/40/50 wt% (曲線1)、10/50/40 wt% (曲線2)、10/60/30 wt% (曲線3)、10/70/20 wt% (曲線4)及び10/80/10 wt% (曲線5)の各複合系及び複合膜における発光スペクトルである。各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。重合前では色素系5が、重合後には色素系4が光UC発光強度が高いことが確認された。580~640nmの発光ピークはPd(II)PPIXの蛍光、640~740nmの発光ピークはPd(II)PPIXの燐光、760~840nmの発光ピークはBAAの燐光に帰属される。

Fig.7及び8は励起波長 $\lambda_{exc} = 532$ nm 緑レーザーを使用して測定した光重合前後の[(S-E)/E44/LCM]複合系及び複合膜の光UC蛍光の励起光強度依存性の測定結果である。測定結果より、光重合前の[(S-E)/E44/LCM, 10/40/50wt%]複合系(複合系1)、[(S-E)/E44/LCM, 10/50/40wt%]複合系(複合系2)、[(S-E)/E44/LCM, 10/60/30wt%]複合系(複合系3)、[(S-E)/E44/LCM, 10/70/20wt%]複合系(複合系4)、[(S-E)/E44/LCM, 10/80/10wt%]複合系(複合系5)を比較すると、複合系4の光UC蛍光強度が最も高いことが確認され、複合系3、複合系5、複合系1、複合系2の順に高い光UC発光強度となった。一方、光重合後の[(S-E)/E44/LCM, 10/40/50wt%]複合膜(複合膜1)、[(S-E)/E44/LCM, 10/50/40wt%]複合膜(複合膜2)、[(S-E)/E44/LCM, 10/60/30wt%]複合膜(複合膜3)、[(S-E)/E44/LCM, 10/70/20wt%]複合膜(複合膜4)、[(S-E)/E44/LCM, 10/80/10wt%]複合膜(複合膜5)を比較すると、複合膜4の光UC蛍光強度が最も高いことが確認され、複合膜5、複合膜3、複合膜2、複合膜1の順に高い光UC発光強度となった。複合膜中のE44液晶の組成比が高いほど光UC色素分子の拡散・衝突が起りやすくなり、LCM重合性液晶モノマーの組成比が高いほど高分子ネットワークが形成され光散乱に起因する光増感作用が向上することから複合系4及び複合膜4の組成比が最適となることがわかった。

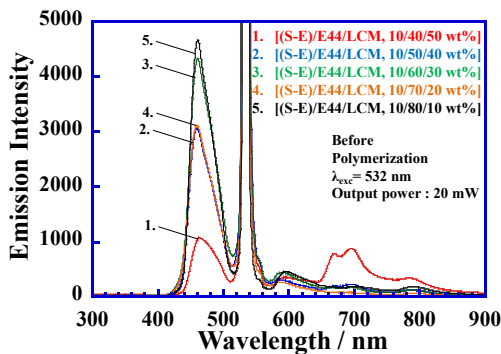


Fig.5 Emission spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite systems before photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

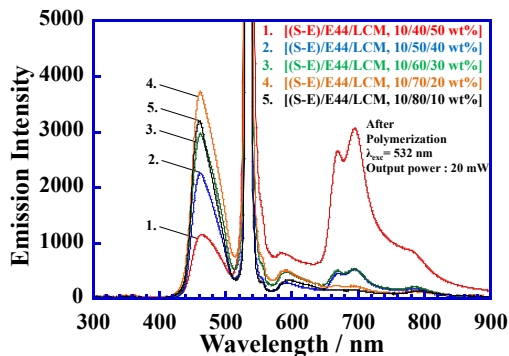


Fig.6 Emission spectra of [(S-E)/E44/LCM] composite films after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

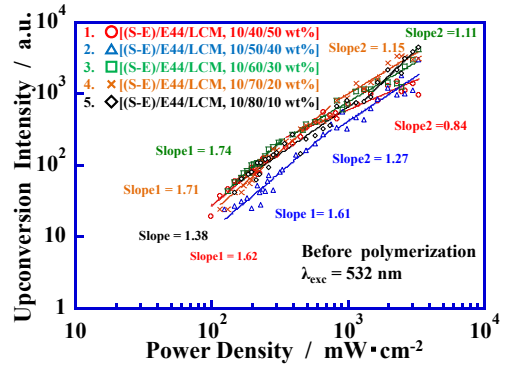


Fig.7 Excitation light intensity dependence of photon UC fluorescence of [(S-E)/E44/LCM] photon UC dyes composite systems before photopolymerization in air at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

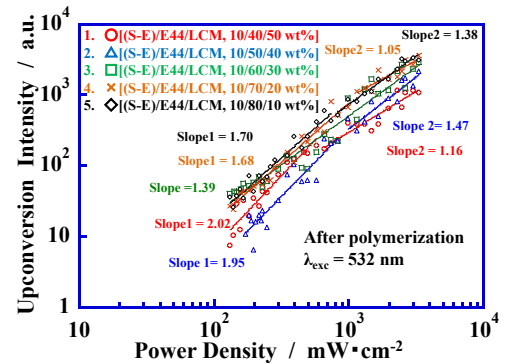


Fig.8 Excitation light intensity dependence of photon UC fluorescence of [(S-E)/E44/LCM] photon UC dyes composite films after photopolymerization in air at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

3)、[(S-E)/E44/LCM, 10/70/20wt%]複合膜(複合膜4)、[(S-E)/E44/LCM, 10/80/10wt%]複合膜(複合膜5)を比較すると、複合膜4の光UC蛍光強度が最も高いことが確認され、複合膜5、複合膜3、複合膜2、複合膜1の順に高い光UC発光強度となった。複合膜中のE44液晶の組成比が高いほど光UC色素分子の拡散・衝突が起りやすくなり、LCM重合性液晶モノマーの組成比が高いほど高分子ネットワークが形成され光散乱に起因する光増感作用が向上することから複合系4及び複合膜4の組成比が最適となることがわかった。

Figs.9及び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前後の各複合系及び各複合膜の光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} の励起レーザー強度依存性の測定結果である。測定結果より、複合系1~5を比較すると、光重合前後において複合系4の Φ_{UC} が最も高いことが確認された。結果より、光重合前では複合系4のUC効率が2.17%と最も高いことが確認された。光重合後では複合系4のUC効率が2.35%と最も高いことが確認された。光重合前後で相対量子収率に有意な差は認められなかった。

以上の結果から、複合膜中のE44液晶の組成比が高いほど光UC色素分子の拡散・衝突が起りやすくなり、LCM重合性液晶モノマーの組成比が高いほど高分子ネットワークが形成され光

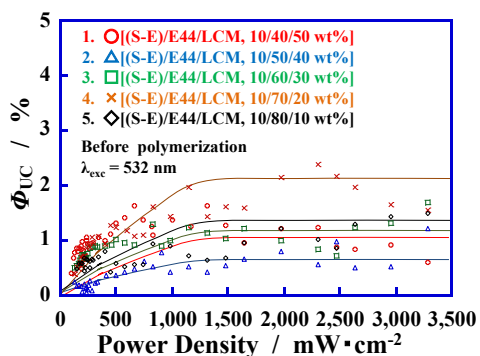


Fig.9 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of [(S-E)/E44/LCM] composite systems before photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

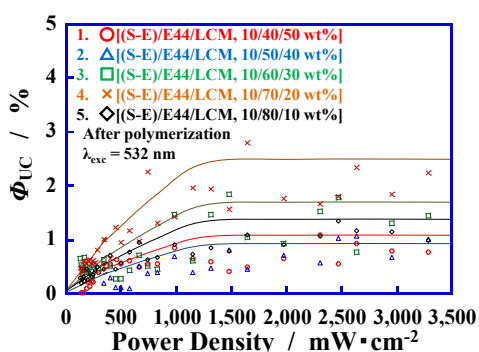


Fig.10 Excitation laser power dependence of relative photon UC fluorescence quantum yield, Φ_{UC} of [(S-E)/E44/LCM] composite films after photopolymerization in air under laser excitation at $\lambda_{exc} = 532$ nm.

散乱に起因する光増感作用が向上することから複合膜4の組成比が最適であったことが考えられる。

4. 結言

光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜において溶存酸素脱気処理無しで光UC蛍光が観測された。また、光重合前後の全ての複合膜において励起波長 $\lambda_{exc} = 515$ nm, 548 nm, 567 nmにおいて光UC蛍光が確認されることが分った。結果、光重合前後で光UC量子収率が最も高い光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜は[(S-E)/E44/LCM, 10/50/40wt%]複合膜であることが確認された。よってE44/LCMの組成比は40~50wt%程度が最適比率であった。一方、光UC蛍光の相対量子収率、 Φ_{UC} が最も高い光UC色素系含有(高分子/液晶)複合膜は[(S-E)/E44/LCM, 10/70/20wt%]複合膜であることが確認された。

謝辞

本研究は旭有機材株式会社との共同研究の助成を受けたものです。

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).

(2022年11月1日 受理)