

Development of High-Efficient Photon Upconversion in Rigid Matrix

菓子野, 翼

<https://hdl.handle.net/2324/4784567>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 菓子野 翼

論 文 名 : Development of High-Efficient Photon Upconversion in Rigid Matrix
(硬質マトリクス中の高効率なフォトンアップコンバージョン材料の開発)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

長波長の光（低エネルギーの光）を短波長の光（高エネルギーの光）に変換可能な技術である、フォトンアップコンバージョン（UC）現象が近年活発に研究されている。特に、主に適切な有機色素の組み合わせ（増感色素及び発光色素）から成る三重項-三重項消滅を経由したフォトンアップコンバージョン（TTA-UC）は、太陽光などの比較的弱い励起光で作用することから、太陽光発電やバイオイメージングへの応用が期待されている。本論文では、分子拡散が抑制される、室温で固体のマトリクス中における TTA-UC に着目し、加工性や保存安定性など高い実需性を満たしながら高効率にアップコンバージョン発光する機能性材料の開発に焦点を当てた。

本論文の第 1 章は総論として、TTA-UC の現象論とその作用機序、今後の実需化に向けた応用展開と克服すべき課題について説明している。TTA-UC は物理学者によって基礎的な理論が構築されており、最適な TTA-UC の条件が提示された。それに基づき、多くの化学者が実験的な研究成果を挙げてきた。理論上最大となる UC 量子収率も実証され、様々な領域の励起波長、UC 発光波長を発現する色素の組み合わせなども多数報告されてきた。さらには実用化に向け、太陽光発電やバイオイメージング、センシングなどの実証例も提示されてきている。TTA-UC は、三重項励起分子のエネルギー移動を伴う過程で起こることから、低励起強度で高量子収率化を達成するには、系中の励起分子の拡散係数が高いことが望まれる。それは低粘度の有機溶媒中が理想であるが、実デバイスには適用できない。そのため、実需化に適合するマトリクスとして、当初は無溶剤のソフトポリマー材料中での分子拡散による TTA-UC が多数報告されてきた。高効率な TTA-UC を達成する一方、系外からの酸素拡散による励起子の消光、または色素分子の経時での凝集、相分離による不均一化により、TTA-UC 効率が低下する。つまりは、分子拡散を駆動力とするエネルギー移動である限りは、根本的な課題の解決は達成されない。この課題を解決するために、密接した色素間で励起されたエネルギーが動き回るエネルギーマイグレーションによる UC (TEM-UC) が提案され、空気下でも高効率な TTA-UC が起こることが示された。密接な色素団の形成には、自己組織化の手法によって達成され、実需化に向け TEM-UC の有意性が示されている。一方で、自己組織化を用いた TEM-UC では、煩雑な合成や精密な分子制御が必要な場合が多いため、より簡便でバルクに製造可能な、TEM 経由の TTA-UC 材料が求められている。ポリメタクリル酸メチルのような、高いガラス転移点 (T_g) を有するポリマー中に色素分子をドープする手法が、最も先駆的に研究されてきた。しかしながら、その分散性の低さから、TEM-UC が起こる十分な濃度を満たすことが出来ず、硬い材料中で高効率な TTA-UC は報告されていない。本論文では、硬い樹脂中で高効率な TTA-UC

が発現することを目指し、且つそれが一般的な TTA-UC 材料の設計指針となるための研究を進めてきた。

第 2 章では、マトリックスとしてエポキシモノマーと酸無水物を用いた、効率的に TTA-UC 発光する硬質フィルムの最初の例について述べた。我々は、液状の汎用的な 2 官能の水添ビス A エポキシと、ヘキサヒドロフタル酸無水物の架橋縮合反応で得られる硬化樹脂が、固体中での効率的な TTA-UC を発現するための優れたマトリックスであると仮説をたてた。実際に増感剤色素と発光色素を分散させたフィルムは、 T_g が室温以上であり、空気下で UC を観測した。さらに発光色素の濃度を高めて TEM-UC を効率化するために、イオン液体性の発光色素を、 T_g が室温以上となる条件で最大濃度添加した。得られたフィルムは、固体中では十分に高い TTA-UC 効率、3.8%を得た。さらに、発光色素の非常に長い三重項寿命や、空気中での安定な UC 発光、さらには T_g よりも低い温度では UC 発光強度は変わらないなど、これまでの固体フィルム中での報告にはないユニークな特性を示した。

第 3 章では、フィルム中で発光色素の濃度を最大化するための方法論を構築し、それによって発光色素濃度の重要な役割を見出し、固体材料における重要な設計指針を提示した。本章では、発光色素にもエポキシ基を誘導体化し、ポリマー骨格自体にも発光色素部位を持たせることで、系中の濃度を最大化した。得られたフィルムは、分子拡散が抑制された硬質なポリマー材料としてはこれまでで最も高い TA-UC 効率、11.4%を記録した。高効率な TTA-UC が達成された駆動力が、TEM-UC の拡散係数の増大とエネルギー移動の効率化によるものであることを、実験的に示している。本研究は、これまで非常に困難であった、硬い固体材料での高効率な TTA-UC を実現するための重要な設計指針を提供するものである。さらに、高い成形性から、ナノからマイクロスケールの複雑な形状を持つ UC 材料の構築も実証した。

第 4 章は、本論文のまとめと今後の展開について述べた。