

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620033

研究課題名(和文)有機系太陽電池への適用を指向した近赤外光増感アップコンバージョン分子系の創製

研究課題名(英文)Preparation of near-infrared light-sensitized upconversion which points to application in organic solar cells

研究代表者

久保 由治 (Kubo, Yuji)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80186444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：2個の低エネルギー光子を1個の高エネルギー光子に変換できるフォトンアップコンバージョン(UC)は太陽電池の高効率化に寄与できる。本研究では、太陽光を有効利用する観点から三重項-三重項消滅型(TTA)-UC分子系の構築を目指した。具体的には、効果的なUC現象の達成にむけた反応場構築を検討した。ゲル形成はUC効率の向上に寄与しなかったが、金属錯体を添加したUC系においてマルチ発光現象を導くことができた。一方、増感剤候補化合物の探索として、近赤外線を高効率に吸収できる色素の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC), low-energy photons being converted into higher ones by a bimolecular mechanism involving a sensitizer and two emitter molecules, have attracted increasing attentions as promising methods for energy conversion from low-energy excitation to higher energy light. In this study, the quest of microenvironments aiming at developing efficient UC has been carried out, in which it was found that the addition of metal complexes into the system enabled multi-color emission. Alternatively, near-infrared absorbing dyes as a candidate of sensitizers was successfully synthesized.

研究分野：有機化学

キーワード：フォトンアップコンバージョン 三重項-三重項消滅 近赤外線吸収色素 BODIPY 増感剤

1. 研究開始当初の背景

2個の低エネルギー光子を1個の高エネルギー光子に変換できるフォトンアップコンバージョン(UC)は太陽電池や光触媒の高効率化に寄与できるばかりでなく、長波長光励起を可能にするバイオイメージングなどへの応用が期待されている。なかでも低強度かつ非コヒーレント入射光でも達成される三重項-三重項消滅型(TTA-UC)は太陽光を有効利用できる手段として格段の注目を集めている。図1にその機構を示す。目的のアンチストークスシフトを発現させるために増感剤と発光剤を組み合わせるが、それらの色素間で Dexter 型のエネルギー移動(TTET)を伴わなくてはならない。そこで、増感剤は励起光に対して高い吸収感度を持つばかりでなく、安定な励起三重項状態を発現することが要求される。一方、発光剤は高い蛍光量子収率と、TTA 過程を可能にする三重項状態をもつことが必要となる。このような過程を経る理由から、低酸素条件下、色素間の会合を避けながら高い拡散性を達成させなければならず、デバイスに向けての制約が多いことが課題となっている。

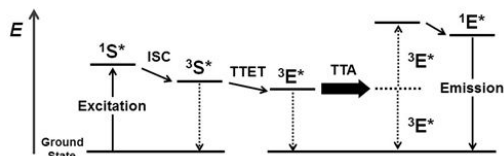


図1 TTA-UCの機構. S:増感剤、E:発光剤.

2. 研究の目的

本研究では、有機系太陽電池への適用を目的に、デバイス使用に向けた基礎的知見の獲得と近赤外光を可視光へ変換することを意図した新規近赤外光吸収増感剤の合成を試みた。以下にそれらの結果を示す。

3. 研究の方法

TTA-UCの定量的解析をおこなうにあたり、評価系を立ち上げることから始めた。TTA-UCは励起光強度に依存する。そこで、蛍光分光光度計に励起光強度を制御できるレーザーモジュールを外付けし、試料照射後ノッチフィルターを通じて分光解析をおこなった。増感剤にオクタエチルポルフィリンの白金錯体(PtOEP)、発光剤に9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)(図2)をそれぞれ用いることとした。UCフィルムを調製するにあたりゲル化させる方法が簡便である。そこで、発光剤の

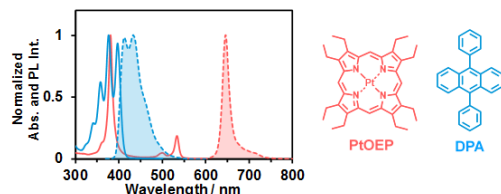


図2 PtOEP(朱色)とDPA(青色)の吸収(実線)及び蛍光スペクトル(破線)。DMSO. PtOEPに対して $\lambda_{ex} = 534 \text{ nm}$ 、DPAに対して $\lambda_{ex} = 363 \text{ nm}$ 。

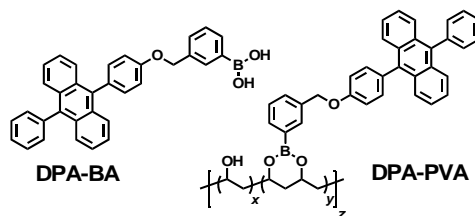


図3 DPA-BAの及びDPAグラフト化ポリマー(DPA-PVA)の構造式。

DPAにボロン酸基をつけた誘導体DPA-BAを合成した(図3)。25 °C 脱気 DMSO 中、 $[\text{PtOET}] = 10 \mu\text{M}$ 、 $[\text{DPA-BA}] = 1.1 \text{ mM}$ の条件で評価試験をおこなったところ、 I_{th} (生成した発光剤の励起三重項状態(T_1)の50%がTTAに用いられる励起光強度)が 4.3 mW cm^{-2} と算出でき、評価系のセットアップに成功した。次にDPA-BAをポリビニルアルコールにグラフトさせたDPA-PVA(図3)へPtOETのDMSO溶液と架橋剤としてベンゼン-1,4-ジボロン酸を加えてUCゲルを得た。DPA無含有の系を含めてDPAユニットの濃度を変えたUCゲルフィルムを調製して特性評価をおこなった。

他方、TTA-UCは励起三重項状態を経由したエネルギー伝達機構を含むため、系中に酸素分子があると低効率化を招く。デバイス化に向けた実使用では致命的弱点となる。本研究では、新しいアプローチとして酸素分子との反応が知られているL-スレオニン配位型コバルト錯体($\text{Co}^{\text{II}}\text{-Thr}$; 図4)を合成し、TTA-UC挙動に与える効果を検証した。

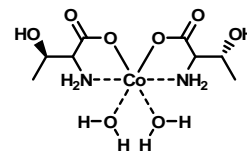


図4 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Thr}$ の構造式。

近赤外線増感剤の検索では、700 nm以上の波長領域に強い吸収をもつことを第一の条件として 拡張型BODIPY色素を合成した。

4. 研究成果

(1) ポロネートゲルにおけるTTA-UC挙動

UC効率と合成面を考慮して下記のポロネートゲルを調製した(図5)。DMSO中ゲルの平均モノマー濃度は0.4 Mとし、共存させたPtOETは10 μM 、グラフトさせたDPAの量(0~1.1 mM)に応じた5種類のゲルを用意した。UC発現試験をおこなった結果を(図6)に示す。そこには同条件で調製したゾル(除酸素したDMSO溶液)の結果を含めた。ゲルのUC

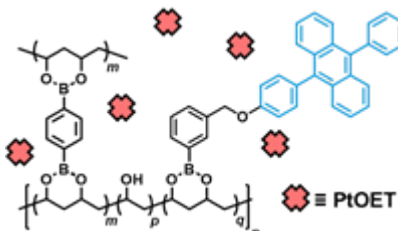


図5 TTA-UC発現用ポロネートゲル。

収率(ϕ_{UC})は溶液のそれと比較して 1/3 程度に減少した。UC 挙動に係わる色素の拡散・衝突頻度の低下が原因と考えられた。UC 素過程の量子収率を見積もったところ、三重項-三重項エネルギー移動量子収率(ϕ_{TTET})では、ゾル状態とゲル状態で差異はほとんどなかったのに対して、三重項-三重項消滅の量子収率(ϕ_{TTF})は、ゲル状態において著しく低下したことから、ゲルフィルムによる UC 効率の低下は、発光剤同士の衝突頻度の低下が主な原因であることがわかった。

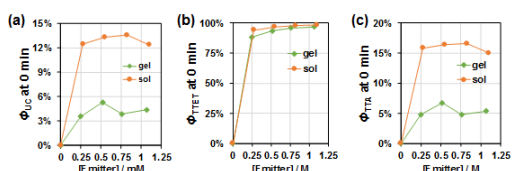


図 6 DMSO 溶液(橙色線)またはゲル(緑色線)における (a) UC (b) TTET (c) TTF.

(2) TTA-UC 挙動におけるコバルト錯体の添加効果

酸素トラップ剤として期待された Co^{II} -Thr であるが、通気条件下のみならず、脱気条件下においても UC 発光がクエンチされる結果となった(図 7)。しかしながら、興味深いことに、PtOET 由来の赤色燐光の発光強度は、その影響を受けず維持されることがわかった。また価数が一つ多い Co^{III} -Thr でその消光効率は大きくなった。

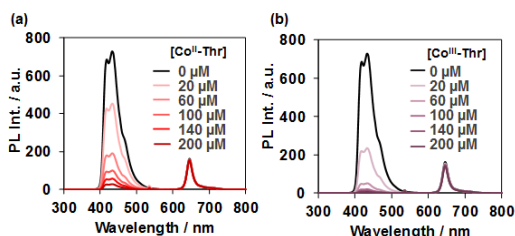


図 7 TTA-UC 挙動に対する、(a) Co^{II} -Thr 及び(b) Co^{III} -Thr の添加効果. $\lambda_{em} = 524$ nm (Xe ランプ、カットフィルター使用(< 480 nm)). [PtOEP] = 10 μ M, [DPA] = 200 μ M, 室温.

コントロール実験から、これらコバルト錯体による消光現象は DPA の励起三重項状態が特異的な失活に基づく TTA 過程の阻害によってもたらされていることが示唆された。他方、増感剤の PtOET の励起三重項状態は影響をうけないので、コバルト錯体の少量ずつの添加は UC 発光である青色から PtOET の赤色燐光発光までに至る発光色の変化をともなった。TTA-UC に基づく化学刺激応答システムの開発に結び付くかもしれない。

(3) 近赤外線吸収色素の合成

700 nm 以上の吸収極大を持つ色素は、基底状態と一重項励起状態間のエネルギーギャップが必然的に小さくなり、無輻射失活をおこしやすくなる。よって、近赤外光吸収特性

と励起三重項状態を併せ持つ増感剤の合成は容易ではない。われわれは、長波長側領域に優れた光学特性をもつ BODIPY 色素に着目し、これを 拡張させることで新規な近赤外線吸収色素の合成をおこなった。デザインされた 1 及び 2 (図 8)は、2-アセチルナフタレンを出発原料として 4 段階で合成し、 B,O -架橋体 (2) は 1b を BBr_3 で処理することにより得た。THF 中 1a は 761 nm に吸収極大(λ_{max})を見出し、分子吸光係数(ϵ)は 1.08×10^5 $M^{-1} cm^{-1}$ となった。ジベンゾ-BODIPY(3)の λ_{max} と比較して実に 121 nm の長波長シフトを示し、ベンゼンによる環拡張だけで大幅な長波長シフトを観測したことは興味深い。この長波長シフトは TD-DFT/DFT 計算および電気化学測定(CV)の結果に基づき最高被占軌道(HOMO)レベルの上昇によりもたらされていることがわかった。さらに、2 の λ_{max} は 830 nm となり、分子内 B,O -架橋が更なる長波長シフトをもたらした。一方、蛍光スペクトルは図 8b に示す。吸収スペクトルと同じトレンドを示したが、Stokes shift 値は大きくなく、 B,O -架橋体に至ってはその値は 2 nm で、蛍光量子収率は 0.013 であった。

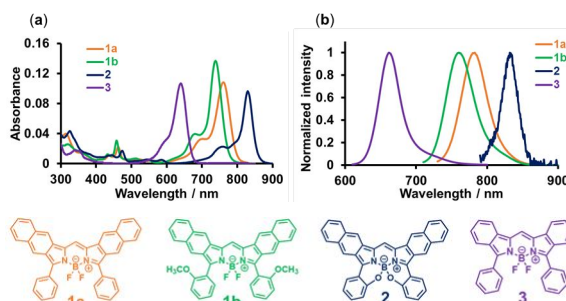


図 8 関連色素体(1 μ M)の(a)吸収及び(b)蛍光スペクトル. THF、25 °C、(1a, 2)に対して $\lambda_{ex} = 720$ nm. (1b)に対して $\lambda_{ex} = 700$ nm. (3)に対して $\lambda_{ex} = 600$ nm.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Okta Suryani, Yuta Higashino, Jacob Yan Mulyana, Masayoshi Kaneko, Takayuki Hoshi, Koichiro Shigaki and Yuji Kubo, *Chemical Communications*, 査読有, 2017, Accepted Manuscript. DOI: 10.1039/C7CC02730C

Sho Yamazawa, Mika Nakashima, Yukie Suda, Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, 2,3-Naphtho-fused BODIPYs as near-infrared absorbing dyes, *The Journal of Organic Chemistry*, 査読有, Vol. 81, 2016, pp. 1310–1315. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02720

Yukie Suda, Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, Multi-thiophene-substituted NIR boron-dibenzopyrromethene dyes: synthesis and their spectral properties, *Tetrahedron*, 査読有, Vol. 71, 2015, pp. 4174-4182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.094>

[学会発表](計 20 件)

上野 恵英、飛永 駿、久保 由治、山本 達也、青竹 達也、ナフト[1,3,2]オキサザポリニン系近赤外線吸収色素の合成とその物性、4F6-13、日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2017 年 3 月 19 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

中島 美香、飯塚 啓太、久保 由治、セレノフェン置換 BODIPY の合成と性質、4F6-04、日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2017 年 3 月 19 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

上田 雄也、松本 寛人、久保 由治、三重項-三重項型アップコンバージョン系における酸化活性型 Co(II)錯体の添加効果、3F8-48、日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

Okta Suryani, Yuta Higashino, Jacob Yan Mulyana, Yuji Kubo, Masayoshi Kaneko, Koichiro Shigaki, Visible light-Induced Water Splitting with Rhodanine Containing Dibenzo-BODIPY, 3A6-06、日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

東野 悠太、Okta Suryani, Jacob Yan Mulyana, 久保 由治、金子 昌蔵、紫垣 晃一郎、近赤外線吸収特性をもつローダニン含有ジベンゾ BODIPY の合成と光電気化学セルへの適用、2E4-43、日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2017 年 3 月 17 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

Şule Erten-Ela, Takuro Asaba, Yuji Kubo, Synthesis of a Phenothiazine-Dibenzo-BODIPY Conjugate Applicable to Dye-Sensitized Solar Cells, 日本化学会第 97 春季年会 (2017)、2E4-34、2017 年 3 月 17 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)。

中島 美香、山澤 翔、西藪 隆平、久保 由治、近赤外線吸収特性を有する 2,3-ナフト縮合型 BODIPY 色素の合成、2P105, 光

化学討論会、2016 年 9 月 7 日、東京大学駒場第一キャンパス(東京都・目黒区)。

Yuji Kubo, A Boronatedipyrin-based chemosensors for visual detection of hydrogen peroxide, 012B, 2nd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, 2016 年 9 月 5 日, Caparica (Portugal)。

榊原 圭織、善積 貴也、久保 由治、過酸化水素に対して比色応答するポロネートジピリンセンサー、2B-01、第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2016 年 6 月 5 日、高知城ホール(高知県・高知市)。

山澤 翔、中島 美香、久保 由治、セレノフェン含有ジベンゾ-BODIPY の合成と性質、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 27 日。

飛永 駿、久保 由治、金子 昌蔵、紫垣 晃一郎、近赤外線吸収色素としてのテトラチオフェン誘導型ジベンゾ-BODIPY の合成と性質、4F1-28、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2016 年 3 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)。

中島 美香、山澤 翔、西藪 隆平、久保 由治、2,3-ナフト縮合型 BODIPY の合成と性質、3D4-48、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2016 年 3 月 26 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)。

松本 寛人、薩埵 雄介、西藪 隆平、久保 由治、色素グラフト型ポロネートゲルにおけるフォトン・アップコンバージョン特性、2B8-35、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2016 年 3 月 25 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)。

Yuji Kubo, Near-infrared absorbing dibenzo-BODIPY dyes for application in photovoltaic devices, EMN Meeting on Photovoltaics 2016, C04, 2016 年 1 月 18 日, Hong Kong(China)。

山澤 翔、西藪 隆平、久保 由治、重原子を有する近赤外線吸収色素の合成、2P040、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 25 日、愛媛大学城北キャンパス(愛媛県・松山市)。

須田 優紀江、浅羽 拓郎、西藪 隆平、久保 由治、マルチチエニル基置換ジベンゾ-BODIPY 系近赤外線吸収色素の合成と性質、1P010、第 26 回基礎有機化学討論会、

2015年9月24日、愛媛大学城北キャンパス(愛媛県・松山市).

Yuji Kubo, Synthesis, Properties, and Applications of NIR-Absorbing Dibenzo-BODIPYs, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, IL-1, 2015年9月2日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府・堺市).

松本 寛人、神谷 夕夏、西藪 隆平、嶋田 哲也、高木 慎介、久保 由治、アップコンバージョン特性を有するポロネートゲルの調製、B-03、第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2015年6月6日、東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市).

松本 寛人、神谷 夕夏、善積 貴也、西藪 隆平、久保 由治、ポロネートゲル中におけるアップコンバージョン特性の評価、4C1-06、日本化学会第95春季年会(2015)、2015年3月29日、日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市).

須田 優紀江、西藪 隆平、久保 由治、マルチチエニル基導入型ポロジベンゾピロメテン系色素の合成と性質、0-116、第41回有機典型元素化学討論会、2014年11月27日、宇部市文化会館文化ホール(山口県・宇部市).

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称：ジベンゾピロメテンホウ素キレート化合物、近赤外光吸収色素、光電変換素子、近赤外光センサー及び撮像素子
発明者：久保 由治、青竹 達也、薬師寺 秀典、山本 達也
権利者：公立大学法人首都大学東京、日本化薬株式会社
種類：特許
番号：2017-016914
出願年月日：2017年2月1日
国内外の別：国内

名称：水分解光電気化学セル、並びにそれを用いた水素製造装置及び過酸化水素製造装置
発明者：久保 由治、ヤン ムリヤーナ、紫垣晃一郎、金子 昌巖
権利者：公立大学法人首都大学東京、日本化薬株式会社
種類：特許
番号：2016-46209
出願年月日：2016年3月9日
国内外の別：国内

[その他]
ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/kubolab/kubolabtop.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

久保 由治 (KUBO, Yuji)
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号：80186444

(2)連携研究者

西藪 隆平 (NISHIYABU, Ryuhei)
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号：00432865

高木 慎介 (TAKAGI, Shinsuke)
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号：40181240

嶋田 哲也 (SHIMADA, Tetsuya)
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号：50252317