## T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

### 論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	   固溶相を用いた高性能なフォトン・アップコンバージョン有機結晶系   の創出
Title(English)	
著者(和文)	榎本陸
Author(English)	Riku Enomoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12353号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村上 陽一,井上 剛良,花村 克悟,野﨑 智洋,笹部 崇
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12353号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
 学位種別(和文)	
Type(English)	Doctoral Thesis

### 令和四年度 学位論文

固溶相を用いた高性能なフォトン・ アップコンバージョン有機結晶系の創出

東京工業大学 工学院

機械系 機械コース

榎本 陸

指導教員

村上 陽一 教授

### 目次

第1章 緒言	6
1.1 本研究の背景	7
1.1.1 光エネルギー利用における効率の制限要因	7
1.1.2 フォトン・アップコンバージョン(UC)の意義	
1.2 三重項–三重項消滅を用いた UC	11
1.2.1 増感分子,発光分子,およびその電子状態	11
1.2.2 分子間エネルギー移動と三重項-三重項消滅	14
1.2.3 UC 性能の評価指標	15
1.3 従来研究の UC 材料とその問題点	
1.3.1 溶液形態の材料	
1.3.1.1 可視域への UC	
1.3.1.2 紫外域への UC	20
1.3.2 ゲルおよび樹脂埋め込み形態の材料	
1.3.3 分子固体形態の材料	
1.3.4 複数種の増感分子を共存させた材料	
1.4 高性能な固体 UC 材料の開発に向けた課題	30
1.4.1 増感分子の凝集・分離	30
1.4.2 低い結晶性とそれによる低性能	
1.5 本研究で着想した材料創製コンセプト	
1.5.1 熱力学安定な固溶結晶相の使用	
1.5.2 固溶体結晶膜の生成に向けた温度勾配制御の使用	35
1.6 本研究の目的	
1.7 本論文の構成	
第1章の参考文献	

第2章	フォトン・アップコンバージョンを行う固溶体結晶系の創出	42
2.1 本語	章の序論	43
2.2 研究	究方法	43
2.2.1	試薬	43
2.2.2	試料作製方法	44
2.2.3	試料の特性評価	45
2.2.4	- 量子化学計算	53
2.3 結	果と考察	55
2.3.1	分子の探索と生成条件の最適化	55
2.3.2	固溶体の形成の実証	58
2.3.3	UC 発光特性の解明	59
2.3.4	微視的構造の解明	67
2.3.5	分子間エネルギー移動に関する議論	70
2.4 本道	章の結論	73
第2章	の参考文献	73
空っ辛	海粉種単成人子の田溶に上す 平田収速目世の世上	76
用 )早 21 ★	後剱性増感万丁の回俗による 兀咬収仮女帝の拡入	70
3.1 本	早の序論	/ /
3.2 研会	无力法	77
3.2.1	武楽	77
3.2.2	武料作製方法	78
3.2.3	試料の特性評価	78
3.2.4	量子化学計算	79
3.3 結	果と考察	79
3.3.1	増感分子種類への依存性	79
3.3.2	増感分子濃度への依存性	82
3.3.3	UC 発光特性の解明	84

 3.4 本章の結論
 85

 第3章の参考文献
 85

第4	章	温度勾配制御を用いた アップコンバージョン多結晶膜の創出	86
4.1	本章	室の序論	. 87
4.2	製膳	莫のコンセプトおよび装置開発	. 87
4.3	研究	8方法	. 90
4	4.3.1	試薬	. 90
4	4.3.2	試料作製方法	. 91
4	4.3.3	試料の特性評価	. 92
4	4.3.4	量子化学計算	. 94
4.4	結果	長と考察	. 95
4	4.4.1	分子の探索の結果	. 95
4	4.4.2	成膜速度の影響解明	. 98
4	4.4.3	固溶体形成の実証	103
4	1.4.4	UC 特性の解明	104
4	4.4.5	実用性の実証	114
4.5	本章	室の結論	115
第4	4章0	の参考文献	116
第5	章	結言1	118
51	木石	H空の成果	119

5.2 残る課題と解決方針の提案       120         第5章の参考文献       123         謝辞       124         付録       125         本学位論文に関する査読付論文一覧       125         開発した装置の図面       125	5.1 本研究の成果	119
第5章の参考文献       123         謝辞       124         付録       125         本学位論文に関する査読付論文一覧       125         開発した装置の図面       125	5.2 残る課題と解決方針の提案	. 120
謝辞       124         付録       125         本学位論文に関する査読付論文一覧       125         開発した装置の図面       125	第5章の参考文献	. 123
<ul> <li>付録</li></ul>	謝辞	. 124
本学位論文に関する査読付論文一覧125 開発した装置の図面125	付録	. 125
開発した装置の図面125	本学位論文に関する査読付論文一覧	. 125
	開発した装置の図面	. 125

# 第1章

# 緒言

#### 1.1 本研究の背景

#### 1.1.1 光エネルギー利用における効率の制限要因

光触媒による水素製造<sup>[1-4]</sup>・人工光合成<sup>[5-9]</sup>や太陽電池による発電<sup>[10,11]</sup>などの太陽 光の利用は,エネルギー問題の解決や CO<sub>2</sub> 排出量の削減のために重要である. 地表 に到達する太陽光の放射照度はエアマス 1.5 (air mass 1.5, AM1.5)で約 1 kW/m<sup>2</sup>であ る(図 1.1)<sup>[12]</sup>. 中緯度地域では赤道表面に照射するよりも 1.5 倍の空気層を通過するた め AM1.5 と呼ばれる. しかし, 光触媒や太陽電池等の半導体ではバンドギャップエネル ギー $E_g$  以下のエネルギーの光子群は利用されず<sup>[13,14]</sup>, これが変換効率を根本的に制 限している. 光子のエネルギーE は以下の式のように光の波長 $\lambda$ と反比例の関係にある.

$$\lambda \,[\mathrm{nm}] \cong \frac{1240}{E \,[\mathrm{eV}]} \tag{1.1}$$

そのため「Eg 以下のエネルギーの光子群」は「閾値波長えg より長波長の光」と同じ意味である. 代表的な半導体や太陽電池のえg<sup>[13-16]</sup>と太陽光スペクトルの関係を図 1.2 に示した. この従来未利用な長波長光の一部を利用可能な短波長の光に変換する技術として, 次小節 1.1.2 で述べるフォトン・アップコンバージョン(UC)がある.



図 1.1 米国国立再生可能エネルギー研究所(NREL)の公開データ<sup>[12]</sup>から生成した AM1.5 の太陽光スペクトル.

第1章 緒言



図 1.2 AM1.5 の太陽光スペクトル<sup>[12]</sup>と代表的な半導体や太陽電池の閾値波長 $\lambda_g^{[13-16]}$ . これらは、 $\lambda_g$ よりも長波長の光を利用できない(閾値エネルギー $E_g$ 以下の光子を利用できない).



図 1.3 UC の模式図. 現在未利用なAgより長波長な光を, UC により利用可能なAgより短波長な光 に変換する.

#### 1.1.2 フォトン・アップコンバージョン(UC)の意義

UC は光子 2 個のエネルギーを合算し,より高エネルギーの光子に変換する(光の波 長をより短波長に変換する)技術である<sup>[17-25]</sup>. UC によって,これまで光触媒や太陽電 池等で未利用であった長波長の光が,利用可能な短波長光に変換可能である(図 1.3). これにより,従来の光エネルギー変換の制限要因を根本から解決できる.以下に UC の 応用が期待される技術の例を挙げた.

#### 光触媒の場合:

代表的な光触媒として知られる酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、紫外光の照射により触媒作用を 発揮し、防汚や有害物質分解の用途や、水分解による水素製造の用途に利用可能で ある<sup>[3,4]</sup>. しかし、紫外光( $\lambda < 400 \text{ nm}$ )は光子数換算で太陽光の約 4 %しか含まれてお らず<sup>[12]</sup>、これが効率の根本的な制限要因となっている. また、蛍光灯や白色 LED の光 には紫外光がほぼ含まれておらず、室内環境での使用には適していない.

代表的な可視光応答型の光触媒として酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)があり、WO<sub>3</sub>のみでは 光触媒作用が微弱なため、Pt 等の助触媒と組み合わせて空気中の有機物の分解等が 行われる<sup>[26–28]</sup>. WO<sub>3</sub>の閾値波長 $\lambda_g$ は約 440 nm であり、利用可能な太陽光は光子数換 算で約 7 %であり<sup>[12]</sup>、太陽光の利用効率は低い.

以上から,代表的な光触媒は太陽光の数%しか利用できておらず,UC による太陽光の利用効率の増大が重要である.

#### 天然光合成の場合:

葉緑体中のクロロフィルが赤色光と青色光を吸収することで,植物は光合成を行う <sup>[29,30]</sup>.そのため,農作物の成長用途に使用される光源は赤色 LED と青色 LED を組み 合わせている<sup>[31]</sup>.このように光合成では,太陽光に占める割合が最も高い緑色光はほ ぼ使用されないため,緑色光から青色光への UC と緑色光から赤色光への長波長変換 を同時に行うことで,太陽光の利用効率を大きく向上可能である.なお,波長の長波長 変換は,励起光子よりも低いエネルギーの光子を生成するため,色素分子等への光照 射で容易に達成できる

#### 人工光合成の場合:

人工光合成とは,太陽光と水素源と光触媒を組み合わせて CO<sub>2</sub>を還元する技術であ る<sup>[5-9]</sup>.この技術により,CO<sub>2</sub>は主にC1およびC2化合物(CO,CH<sub>4</sub>,CH<sub>3</sub>OH,HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH)等に還元されてきた.これら化合物は主に燃料や化学合成の用途に使用さ れる.人工光合成は主にTiO<sub>2</sub>やCdS等の半導体に助触媒を加えた試料や,有機金属 錯体等で行われたが,これらには紫外光の照射が必要である.可視光での人工光合成 は,金属有機構造体(metal organic frameworks, MOF)を使用した研究等がある<sup>[9]</sup>.こ の文献ではMOFの配位子を変更し,閾値波長 $\lambda_g$ を350 nm から550 nm に改善した. しかし,人工光合成が経済的に成立するには太陽光から燃料への変換効率が10%必 要と試算されている中,現状ではその効率は1%以下である<sup>[7]</sup>.人工光合成を行う光触 媒も太陽光の数%しか利用できておらず,UCによる性能向上が期待される.

#### <u>太陽電池の場合</u>:

太陽電池の場合,単接合セルの太陽電池では変換効率の上限は約 33 %である (Shockley-Queisser 限界)<sup>[32]</sup>. 多接合のタンデム型太陽電池ではこの限界を超えられる (現在報告の最高値は 43.5 %<sup>[33]</sup>)が,基本的に直列接合のため電流量が最小の層がセ ル全体の電流を決める点や高コストといった課題がある.現在広く使用されているのは, 比較的安価なアモルファスシリコン太陽電池や多結晶シリコン太陽電池であり,その発 電効率は約 9%および 15 %である<sup>[34]</sup>.近年では低温プロセスで安価に作製可能なペロ ブスカイト太陽電池が注目されている<sup>[15]</sup>.ペロブスカイトは結晶構造の名前で,その組 成は ABX<sub>3</sub> と表される.ここで A は CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (MA と略記される) や Cs<sup>+</sup>等, B は Pb<sup>2+</sup>や Sn<sup>2+</sup>等, X は I-や Br-や CI-等がよく用いられる.現状では湿気に対する安定性に課題 は存在するが発電効率は約 20–30 %と高い<sup>[15]</sup>. さらにこのペロブスカイト結晶構造を 2 次元化した 2D ペロブスカイト太陽電池は優れた安定性と結晶構造の多様性により注目 されている<sup>[16]</sup>.

アモルファスシリコン太陽電池の閾値波長λgは約710 nm<sup>[13,14]</sup>であり,利用可能な太陽 光は光子数換算で約36%<sup>[12]</sup>であり,UCによる性能向上が期待できる.一方で多結晶 シリコン太陽電池は赤外域まで光を吸収し<sup>[13,14]</sup>,ペロブスカイト太陽電池も近赤外域ま で吸収する種類もあり<sup>[8]</sup>,これらは元々太陽光の利用効率が高くUCの適用の利点は少 ない.ただし,λgが比較的短波長(例えば550 nm以下)なペロブスカイト太陽電池も数 多く存在し,さらに2Dペロブスカイト太陽電池は量子閉じ込め効果によりλgが短波長化 する<sup>[16]</sup>ため,これらに対するUCの適用の利点は大きい.

#### 生体イメージングの場合:

UC を利用した生体組織のイメージングの例を挙げる<sup>[35]</sup>. この研究では, UC 試料を体内に埋めたマウスに対し赤色光( $\lambda = 635 \text{ nm}$ )を照射し, UC された緑色光( $\lambda = 546 \text{ nm}$ )を検出した<sup>[35]</sup>. UC を利用する利点は, 生体への透過性の高い赤色光や赤外光で励起可能であり, 試料が可視光を発するため検出が容易なことである. また, UC 光は, 生体からの蛍光と区別可能という利点がある.

#### 光硬化樹脂の場合:

UCを利用したポリマー形成の例を挙げる<sup>[36]</sup>. この研究では, UC 試料を混合したモノ マーに近赤外光( $\lambda$  = 730 nm)を照射し, UC された青色光( $\lambda$  = 480 nm)による光触媒反 応によりポリマーが形成された<sup>[36]</sup>. 近赤外光は可視光に比べて多くの物質への透過性 が高いため, 試料の奥深くまで到達可能である. そのため, 近赤外光の UC により試料 全体で光重合が開始し, 一方で青色光( $\lambda$  = 450 nm)を照射した場合, その低い透過率 のため試料表面付近のみポリマー形成した<sup>[36]</sup>.

#### UC の方法について:

UC の発現方法には(1) 第二次高調波発生<sup>[17]</sup>, (2) 希土類イオンの多段階励起現象 を用いた方法<sup>[18-20]</sup>, (3) 三重項-三重項消滅を用いた方法<sup>[21-25]</sup>等がある. (1)の方法は レーザー光のような光の位相と偏光方向の一致した光源が必要かつ非常に高い入射 光強度が必要<sup>[17]</sup>であった. (2)の方法は太陽光よりもはるかに高強度なレーザー光 (10-10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>)で励起されていた<sup>[18-20]</sup>. それらに対し, 次節で説明する(3)の方法は低 強度な光にも適用可能な方法として注目され, 工学的な応用を見据えた研究が多くなさ れている.

#### 1.2 三重項-三重項消滅を用いた UC

#### 1.2.1 増感分子,発光分子,およびその電子状態

三重項-三重項消滅(triplet-triplet annihilation, TTA;詳細は 1.2.2 節)を用いた UC (TTA-UC, 以降 UC と略記)では, 光吸収を担う「増感分子(sensitizer)」と,発光を担う 「発光分子(annihilator)」と呼ばれる 2 種類の有機分子(図 1.4)を組み合わせて行われ る. UC ではこれら有機分子の三重項状態(triplet state, 図 1.5)が利用される. 通常, 有機分子の電子状態は, 2 個の電子スピンが反対向きである一重項状態(singlet state)も しくは同じ向きである三重項状態となる. これらのスピン多重度<sup>[37]</sup>は 1 および 3 である. 酸素などの一部例外を除き, ほぼ全ての分子は一重項状態が基底状態であり, この状態(基底一重項状態)は S<sub>0</sub>と表記される. 図 1.5(b)の通り, S<sub>0</sub>の分子には, Hund の規則



図 1.4 UC で代表的に用いられた(a-c) 増感分子および(d,e) 発光分子の分子構造. (a) Pt(II) octaethylporphine, PtOEP. (a) Pd(II) octaethylporphine, PdOEP. (c) Pd(II) meso-tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin, PdPh<sub>4</sub>TBP. (d) 9,10-diphenylanthracene, DPA. (e) perylene.



図 1.5 有機分子の電子状態の模式図.(a) 一重項状態と三重項状態.(b) 基底一重項状態 (S<sub>0</sub>)と励起一重項状態(S<sub>1</sub>)と励起三重項状態(T<sub>1</sub>)の電子の状態およびその略記.

<sup>[37]</sup>の通り,最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 以下の電子軌道 に 2 個の反対向きの電子スピンが存在し,最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 以上には電子スピンが存在しない. S<sub>0</sub> の分子が光などで励起されると, 1 個の電子スピンが HOMO から LUMO に遷移し,最低励起一重項状態(S<sub>1</sub>)となる. S<sub>1</sub> の寿命は通常一桁 ns であり, S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> の遷移に伴う発光は蛍光 (fluorescence) と呼ばれ



図 1.6 励起状態の有機分子からの(a) 蛍光および(b) りん光の発生および(c)  $S_0 \rightarrow S_1$  へ遷移を表した模式図. (a) 有機分子が励起光により  $S_0 \rightarrow S_1$  へ遷移し、その後  $S_1$  は輻射遷移(発光を伴う; 図中の実線)もしくは無輻射遷移(発光を伴わない; 図中の破線)により  $S_0$  となる.  $S_1 \rightarrow S_0$  の輻射遷移に伴う発光を蛍光と呼ぶ. (b)  $T_1 \rightarrow S_0$ の輻射遷移に伴う発光をりん光と呼ぶ. (c)  $S_0 \rightarrow S_1$  へ遷移は、一度  $S_1$ の高い振動準位( $\nu > 0$ )に遷移した後 $\nu = 0$  に内部緩和する.

る(図 1.6(a)). これらの S<sub>0</sub> $\leftrightarrow$ S<sub>1</sub> は許容であるが, S<sub>0</sub> $\leftrightarrow$ T<sub>1</sub> や S<sub>1</sub> $\leftrightarrow$ T<sub>1</sub> はスピン多重度の変 化が必要なため通常は禁制となる. そのため T<sub>1</sub>の励起寿命は通常 ms オーダーと長く, T<sub>1</sub> $\rightarrow$ S<sub>0</sub> 遷移に伴う発光はりん光 (phosphorescence)と呼ばれる(図 1.6(b)). これらの基 底状態や励起状態にはそれぞれ振動準位(振動数: v = 0, 1, 2...)がある(図 1.6(c)). S<sub>0</sub> $\rightarrow$ S<sub>1</sub>の遷移は, 一度 S<sub>1</sub>の高い振動準位(v > 0)に遷移した後v = 0 に内部緩和する.

図 1.4 に示した増感分子である Pt(II) octaethylporphine (PtOEP, 図 1.4(a))や Pd(II) octaethylporphine (PdOEP, 図 1.4(b))は, Pt や Pd 等の重原子効果<sup>[37]</sup>により, S<sub>1</sub>→T<sub>1</sub>への項間交差 (intersystem crossing, ISC)<sup>[37]</sup>を可能にする. なお,近年では増感分子として, CdS 等の無機化合物<sup>[38,39]</sup>や重原子を含まない熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF)を示す分子 (S<sub>1</sub>とT<sub>1</sub>のエネルギー差が室温の熱エネルギー程度 (~26 meV)である分子)<sup>[40]</sup>を使用した報告もある.

#### 1.2.2 分子間エネルギー移動と三重項-三重項消滅

図 1.7 に UC のエネルギーダイヤグラムを示す.まず,(1) 増感分子が光吸収により 励起され S<sub>1</sub>になり,(2) 項間交差(ISC)により T<sub>1</sub>になる.(3) その後,T<sub>1</sub>の増感分子と S<sub>0</sub>の発光分子が衝突(電子雲が重なる程度に近接)すると電子交換反応による三重項 エネルギー移動(triplet energy transfer, TET)が発生し,増感分子が T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>,発光分子 が S<sub>0</sub>→T<sub>1</sub>になる(図 1.7(b)).(4) 発光分子間でも同様の電子交換反応により S<sub>0</sub>と T<sub>1</sub>が 次々に交換される.増感分子や発光分子の T<sub>1</sub>は三重項励起子と呼ばれており,(4)の 過程では三重項励起子が拡散移動している.(5) そして,2 個の T<sub>1</sub>の発光分子が衝突 し,TTA(図 1.7(c))によるエネルギーの合算が発生し,「T<sub>1</sub>とT<sub>1</sub>」の発光分子が「S<sub>1</sub>とS<sub>0</sub>」 となる.(6) この S<sub>1</sub>の発光分子から UC 発光(蛍光)が生じる.なお,(3)の過程で増感分 子の T<sub>1</sub>のエネルギー( $E_T$ )が発光分子の  $E_T$ が同程度あるいは下回る場合は,増感分子 から発光分子へのエネルギー移動の駆動力が低いために TET の量子効率 $\Phi_{TET}$ が低 い.また,(5)の過程で S<sub>1</sub>の生成には,エネルギー保存則を満たすためには,発光分子 の S<sub>1</sub>のエネルギー( $E_S$ )が  $E_T$ の2倍以下の必要がある.なお,TTA-UC は非パラメトリッ クな過程であり,(1)–(3)および(5)の過程でエネルギーのロスが発生する.



図 1.7 (a) UC のエネルギーダイヤグラム. (b) TET および(c) TTA の電子交換の模式図.

#### 1.2.3 UC 性能の評価指標

UC の性能を示す指標として、UC 量子効率(UC quantum yield,  $\Phi_{UC}$ )と閾値励起強度(excitation threshold intensity,  $I_{th}$ )がよく用いられる<sup>[41]</sup>. これらを以下に説明する.

#### <u>Φuc について</u>:

Φ<sub>UC</sub>は以下の式(1.2)で定義される<sup>[42]</sup>.

$$\Phi_{\rm UC} \equiv \frac{N_{\rm UC}}{N_{\rm abs}} \tag{1.2}$$

ここで、 $N_{abs}$  は試料が吸収した光子の数、 $N_{uc}$  は試料が発した UC 光子の数である.式 (1.2)の通り $\Phi_{uc}$  は内部量子効率を表している.これは、発光・光吸収波長の異なる試料 同士の比較に適している.一方で、外部量子効率( $\Phi_{uc}$ の分母を試料に照射した光子 の数に変更した定義)やエネルギー変換効率は工業的に重要であるが、波長依存性 (光子のエネルギーへの依存性)があり、異なる UC 試料間の比較が難しい.UC は 2 個 の光子をより高エネルギーな光子 1 個への変換であるため、 $\Phi_{uc}$ の上限は 50%である. 報告によっては式(1.3)の通り、この理論上限を 100%に規格化した効率(normalized UC emission efficiency、 $\eta_{uc}$ )で示す場合もある<sup>[43]</sup>.本論文では上限が 50%と定義された  $\Phi_{uc}$ のみを用いた.

$$\eta_{\rm UC} \equiv 2\Phi_{\rm UC} \tag{1.3}$$

Φuc は図 1.7(a)から,式(1.4)<sup>[43]</sup>で表される.

$$\Phi_{\rm UC} = \Phi_{\rm ISC} \Phi_{\rm TET} \Phi_{\rm TTA} \Phi_{\rm FL} \tag{1.4}$$

ここで、 $\Phi_{ISC}$ は増感分子の ISC の量子効率、 $\Phi_{TET}$ は TET の量子効率、 $\Phi_{TTA}$ は TTA の 量子効率、 $\Phi_{FL}$ は発光分子の蛍光量子収率である。しかし $\Phi_{TTA}$ の定量は一般に困難で ある。それに対し、式(1.5)に示した参照試料と比較して求める方法(相対法)<sup>[44]</sup>では、式 (1.2)の定義により則した形式で $\Phi_{UC}$ を算出可能である。

$$\Phi_{\rm UC} = \Phi_{\rm Ref} \left( \frac{1 - 10^{-A_{\rm R}}}{1 - 10^{-A_{\rm UC}}} \right) \left( \frac{I_{\rm R}^{\rm Ex}}{I_{\rm UC}^{\rm Ex}} \right) \left( \frac{h\nu_{\rm UC}^{\rm Ex}}{h\nu_{\rm R}^{\rm Ex}} \right) \left( \frac{I_{\rm UC}^{\rm Em}}{I_{\rm R}^{\rm Em}} \right) \left( \frac{n_{\rm UC}}{n_{\rm R}} \right)^2$$
(1.5)

ここで $\Phi$ は発光の量子効率, Aは励起光の波長に対する吸光度, Iは光の強度, hvは光 子のエネルギー, nは試料の屈折率を表している. また, "UC"と"R"はそれぞれ UC 試 料と参照試料を, "Ex"と"Em"はそれぞれ励起光と発光を表している. なお, 屈折率nの 項は, 屈折率の差から生じる発光密度の差を補正している.

#### <u>*I*th</u>について:

UC 発光強度 Iuc と励起光強度 Iex には式(1.6)の関係がある<sup>[41]</sup>.

$$I_{\rm UC} \propto I_{\rm ex} \left\{ 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4(I_{\rm ex}/I_{\rm th})}}{2(I_{\rm ex}/I_{\rm th})} \right\}$$
 (1.6)

この理論曲線は図 1.8(a)の通り, 両対数グラフにおいて, 励起光強度の低い領域では プロットの傾きが 2(すなわち  $I_{UC} \propto I_{ex}^2$ )に, 励起光強度の高い領域では傾きが 1(すな わち  $I_{UC} \propto I_{ex}$ )に漸近する. この 2 本の漸近線の交点の  $I_{ex}$ は  $I_{th}$ と定義されている. この 理論曲線は,  $\Phi_{ISC} \ge \Phi_{TTA}$ が励起光強度によらず一定であり生成される三重項励起子の 密度が励起光強度に比例すると仮定している. 励起光強度の低い領域で  $I_{UC} \propto I_{ex}^2 \ge cx$ る理由は, 三重項励起子の密度が低いために多くの T<sub>1</sub> が TTA 発生前に失活し, その 結果, 2 個の三重項励起子が出会う確率が  ${}_{m}C_{m-1} \propto -m^2$ (ここでの m は生成した T<sub>1</sub>の数) に比例するためである. 一方の高励起光強度の領域では, 寿命で失活する三重項励起 子がほぼ無く, 生成した三重項励起子のほぼすべてが TTA に寄与するため  $I_{UC} \propto I_{ex} \ge cx$ なる.

また、 Φuc は式(1.2)より

$$\Phi_{\rm UC} \propto \frac{I_{\rm UC}}{I_{\rm ex}} \tag{1.7}$$

であるため,式(1.6)と(1.7)より

$$\Phi_{\rm UC} \propto 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4(I_{\rm ex}/I_{\rm th})}}{2(I_{\rm ex}/I_{\rm th})} \tag{1.8}$$

となる<sup>[41]</sup>. この曲線は図 1.8(b)の通り、 $\Phi_{UC}$ は高励起光強度でその試料の最大値  $\Phi_{UC_{max}}$ に収束する. また、励起光強度が $I_{th}$ の場合、 $\Phi_{UC} = 0.382 \times \Phi_{UC_{max}}$ となる. 例と して、 $\Phi_{UC}$ が同じで $I_{th}$ だけが異なる場合を図 1.8(c)に示した. このように $I_{th}$ が低いほど、 より低強度な励起光でもより高い性能を発揮できる. したがって、UC の性能を示す指標 である $\Phi_{UC}$ は高いほど、 $I_{th}$ は低いほど高性能な UC 試料である.



図 1.8 UC 発光強度および $\Phi_{UC}$ の励起光強度依存性. (a) UC 発光強度の理論曲線(式(1.6), 両 対数グラフ). 励起光強度が低い領域と高い領域の接線(それぞれの傾きは 2 および 1)の交点 の励起光強度は, 閾値励起光強度  $I_{th}$ と呼ばれる. (b)  $\Phi_{UC}$ の理論曲線(式(1.8), 片対数グラフ). 縦軸は, 試料の $\Phi_{UC}$ の最大値 $\Phi_{UC_{max}}$ で規格化した. 励起光強度が  $I_{th}$ の時に $\Phi_{UC}$ は最大値の 0.382 倍で, 励起光強度が高い領域で $\Phi_{UC}$ は $\Phi_{UC_{max}}$ に漸近する. (c)  $\Phi_{UC}$ が同一で,  $I_{th}$ のみが 異なる例.

#### 1.3 従来研究の UC 材料とその問題点

#### 1.3.1 溶液形態の材料

#### 1.3.1.1 可視域への UC

液体 UC 試料では図 1.9 のように,液体中に溶解された増感分子と発光分子がブラウ ン運動で拡散移動し,その分子の衝突(電子雲が重なる程度の近接)の際に TET や TTA 等の電子交換反応が発生する.この時,溶液は脱酸素された状態で行われる.こ の理由は,酸素の基底状態は三重項状態であるために,増感分子や発光分子の励起 三重項状態を失活させ,さらに励起一重項状態の酸素(活性酸素)の高い酸化力が増 感分子や発光分子の分解の原因となるためである.

図 1.10(a)に, 代表的な初期研究の写真<sup>[21]</sup>を示す.この試料は, 増感分子に PdOEP (図 1.4(b))を, 発光分子に 9,10-diphenylanthracene (DPA, 図 1.4(d))を使用し, それぞ



図 1.9 液体 UC 試料の模式図. 増感分子と発光分子は溶液に溶解しており, これらはブラウン運動によって拡散移動する. これら分子が衝突(電子雲が重なる程度に近接)することで, TET や TTA 等の電子交換反応が発生する.



図 1.10 APS および Elsevier より許諾を得て引用した文献[21,22]の液体 UC 試料の写真. (a)の写 真は文献[21]の図 4(b)より引用し, (b)の写真は文献[22]の図 1 および図 3 より引用した. これら写 真の下に, 使用された有機溶媒の名前を追記した.



図 1.11 Elsevier より許諾を得て引用した文献[45]のイオン液体を溶媒とした(a) UC 試料の写真 (文献[45]の図 2)と,使用したイオン液体の(b)カチオンおよび(c)アニオンの分子構造.

れベンゼン中に 0.1 mg/mL および 5 mg/mL(モル比で増感分子:発光分子 ≅ 1:100) で溶解された. 図 1.10(a)は, ロングパスフィルターでλ < 514.5 nm が除去された太陽光 を 10 W/cm<sup>2</sup> オーダーの強度に集光した状態で撮影された. このロングパスフィルター は, 太陽光に含まれている紫外光による発光分子の励起および蛍光を防止するために 用いられた. 以後, この蛍光を UC 光と区別してダウンコンバージョン蛍光と呼ぶ.

その後も図 1.10 のような有機溶媒を用いた試料が主流であった<sup>[21-25]</sup>. しかし, 有機溶 媒は一般に可燃性が高く毒性もあり, その上で揮発性が高いために実用上問題がある. そこで, 実用上では不揮発・不燃なイオン液体を溶媒とする UC 試料が開発された(図 1.11(a))<sup>[45-48]</sup>.

イオン液体とは、イオンのみからなる常温溶融塩(もしくは 100 °C 以下で液体の塩)で ある<sup>[49,50]</sup>. 文献[45-48]で使用されたイオン液体を構成するイオンを図 1.11(b,c)に記載 した. これら種類とイオンの組み合わせの多彩さから、物性のデザイン性が非常に高い. 従来はこれらイオン液体に対し図 1.4 のような多環芳香族分子の溶解度は極めて低いと 考えられていたが、文献[45]では 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> M(M は mol/L を表す)と比較的高濃度で 溶解することが示され、また、その混合メカニズムも提案された. この試料は 2012 年の 10 月に作製・脱酸素された状態でガラス管に封止され、室温の明環境で静置されてき たが、2022 年 12 月現在も強い UC 発光が得られている. これは優れた安定性を誇る一 方で、イオン液体が高コストであるために大面積の用途には不向きである. 低コスト化の ため、イオン液体に似た性質を示す深共晶溶媒を溶媒とした研究がなされた<sup>[51]</sup>. 深共 晶溶媒は水素結合性ドナーとアクセプターの混合により室温で液体になる化合物であり、 実用上では不揮発・不燃である<sup>[51]</sup>. しかし、この UC 試料の安定性は示されていない.

#### 1.3.1.2 紫外域への UC

紫外光は光子のエネルギーが高いため,様々な適用先がある. 例えば,光触媒を利用した水分解水素製造<sup>[1-4]</sup>や人工光合成<sup>[5-8]</sup>,光重合によるポリマー形成<sup>[52,53]</sup>や消毒<sup>[54]</sup>等が挙げられる. しかし, 1.1.1 項の通り,紫外光は AM1.5 の太陽光の光子の中で約4%しか含まれておらず<sup>[12]</sup>,太陽光の効率的な利用は妨げられていた. その課題を解決するため,多くの紫外 UC の研究が行われた<sup>[55-65]</sup>.

紫外 UC の代表的な初期研究<sup>[55]</sup>を紹介する. この論文では, 増感分子として biacetyl (図 1.12(a))を, 発光分子として 2,5-diphenyloxazole (PPO, 図 1.12(b))を選択し, これら をベンゼン中に溶解させた. PPO は紫外 UC で代表的な発光分子として用いられ  $^{[37,38,55-61]}$ , また, ビアセチルと PPO を組み合わせた研究も多く行われた $^{[55-58]}$ . UC 特性 としては $\Phi_{\rm UC} = 0.58$ %で  $I_{\rm th} = 389 \, {\rm mW/cm}^2$ と, 従来の可視光の溶液試料と比べて低い性 能であった $^{[55]}$ . また, 文献[56]にて, これら分子の組み合わせでは光照射による増感分子の分解が報告され, 文献[58]にて UC 発光強度が数十秒で 8 割以上の減少が示され た(図 1.12(c)).

その後も有機溶媒を用いた紫外 UC 試料が数多く報告された. 文献[59]では増感分子(図 1.13(a))と発光分子(図 1.13(b))を組み合わせ,その光照射耐久性を検証した.



図 1.12 紫外 UC の文献[55–58]で用いられた(a) 増感分子(biacetyl)および(b) 発光分子(2,5diphenyloxazole, PPO)の分子構造と(c) RSC より許諾を得て引用した文献[58]の図 S2 の, それ らの光照射耐久性. (c)の a-c はビアセチルの DMF 溶液, d-f はビアセチルと PPO の混合した DMF 溶液.



図 1.13 文献[59]で用いられた(a)増感分子(4CzIPN)および(b)発光分子(上から, pyrene, PPO, terphenyl, quaterphenyl).

その結果, 4CzIPN と pyrene の組み合わせのみ約一時間の光照射耐久性があり, それ 以外の組み合わせでは UC 発光強度が急激に低下した. 文献[59]では, この UC 発光 強度の低下は増感分子の劣化が主な原因と結論付けられた.

文献[58]では、これら増感分子の劣化が有機溶媒の種類に依存することを発見し、これらのフロンティア軌道(HOMO と LUMO;化学反応に関与する電子軌道)のエネルギーとの相関を見出した。増感分子と有機溶媒の HOMO のエネルギーが近いほど、溶媒からの電子移動による水素引き抜き反応が活発になり、増感分子が高速に劣化する。 その他の紫外 UC の論文でも有機溶媒を使用し、試料の経時劣化<sup>[62,63]</sup>もしくは 1 時間 程度の光照射安定性<sup>[64,65]</sup>が報告された。

1.3.1 節および 1.3.2 節の液体試料は,形状自由度が高い一方,封止容器の損傷時 の漏洩リスクが伴う.また,有機溶媒は一般に可燃性と揮発性が高く,蒸気は生体毒性 をもつため,応用には不適である.また,剛体容器に封止された液体の圧力が上昇した 場合,パスカルの原理からその圧力は液体全体に伝わり,容器の最も低強度な場所 (例えば接合部分)から破壊が発生する懸念もある.これらの課題解決のため,次節以 降で説明する様々なアプローチが行われてきた.

#### 1.3.2 ゲルおよび樹脂埋め込み形態の材料

溶媒の流動性を低下させるアプローチとして,有機溶媒試料のゲル化<sup>[66-68]</sup>やイオン 液体試料をゲル化<sup>[69]</sup>した研究が行われた(図 1.14).これら試料は,ゲル化によって内 部の分子の拡散性が妨げられず<sup>[66-69]</sup>,文献[69]ではゲル化前と同等のΦ<sub>uc</sub>を実現した. しかし,ゲル化により溶液試料に比べて作製コストが増加する.また,有機溶媒をゲル化



図 1.14 ACS より許諾を得て引用した文献[69]の図 1 のイオン液体試料をゲル化した UC 試料の 写真.

した試料の場合,有機溶媒自体の有毒性や可燃性の問題は解決されておらず,また, 材料が徐々に乾燥すること等の欠点も挙げられる.

溶液試料を封止するアプローチとして、ポリマーに有機溶媒試料を内包した試料が作 製された(図 1.15)<sup>[70-73]</sup>.この方法は、揮発性や漏出のリスクをかなり低減している.しか し、樹脂材料であるため、有機溶媒の蒸発を完全には抑制できない.また、ポリマー材 料は主に炭化水素で構成されており、可燃性の問題は解決されていない.

増感分子と発光分子をポリマー中に分散させた固体試料が作製された<sup>[74-88]</sup>.これら 試料の多くは,作製の際にポリマーと発光分子と増感分子を有機溶媒に溶解もしくは含 侵し,その後真空乾燥や加熱等により溶媒を除去していた<sup>[76-85]</sup>.しかし,この方法は試 料の寸法や形状に厳しい制限があることに加えて実際に試料にドープされる分子の量 を正確にコントロールできないことが指摘されている<sup>[75]</sup>.また,試料中の有機溶媒の含 有率やその影響は示されていない.その他の作製方法として,融解したポリマー試料を 急冷する方法<sup>[86,87]</sup>や,光重合により試料をポリマー化する方法等が行われた<sup>[88]</sup>.しかし,



図 1.15 ACS および Wiley より許諾を得て引用した文献[70]と[73]の, ポリマーに有機溶媒試料を 内包した UC 試料の例. (a)は文献[70]の図 1 より引用し, (b)は文献[73]の図 2 より引用した.

これらポリマー試料には常温付近(ガラス転移温度  $T_g$ 以下)では UC 発光強度が低下 する問題が存在した<sup>[74,76]</sup>. これら UC 試料の UC 発光強度は 30 °C ではほぼ 0 に近く, 100 °C 以上で最大値となった<sup>[74,76]</sup>. これは,  $T_g$ 以下では分子の運動が抑制され, 三重 項励起子の拡散が制限されたためである.

また、これら UC 試料は、脱酸素された状態で封止され、安定性は示されていない. 文献[83]では、酸素スカベンジャー(酸素捕捉機能)を有するポリマー試料での安定性 が検証されたが、1,000 秒程度の安定性しかなく、10,000 秒時点で発光強度が約 10 % 低下した.文献[86]ではポリマー(PMMA)と増感分子と発光分子の混合融液を急冷し た試料の経時変化が示された.PMMA は酸素バリア性の高いポリマーであり、他の UC の研究でもしばしば用いられている<sup>[80,84,86,87]</sup>.文献[86]の研究では、酸素と環境光の影 響を比較した.この試料は 6 ヵ月間環境光に曝露された結果、酸素の有無に関わらず UC 発光が激減し、りん光が急増した.これは、急冷による試料の強い非平衡性が時間 と共に緩和され増感分子と発光分子が分離したと考えられる.また、これまで特に溶液 試料で劣化が問題視されていた紫外 UC の、固体試料の安定性は示されてない<sup>[84,85]</sup>.

#### 1.3.3 分子固体形態の材料

これまでの UC 試料は,発光分子と増感分子が溶媒もしくはポリマー固体中に分散された試料であった.この項では,発光分子を母相とし,そこに増感分子を分散させるアプローチについて述べた.

#### 固体中での三重項励起子の移動について:

液体試料では、ブラウン運動により分子が移動し、それらが衝突(電子雲が重なる程度に近接)した際に三重項励起子の移動が行われていた.一方の固体試料では、図 1.16 のように隣り合う分子間で電子交換が起き、三重項励起子が移動する.この時、励起された分子の周囲の分子のエネルギー準位は同値なため、三重項励起子の移動する方向はランダムに決定される.この三重項励起子の分布は、式(1.9)のように拡散方程式で記述される<sup>[89,90]</sup>.

$$\frac{\partial[\mathbf{T}_1]}{\partial t} = D\nabla^2[\mathbf{T}_1] - \frac{[\mathbf{T}_1]}{\tau}$$
(1.9)



図 1.16 増感分子により生成された三重項励起子が,発光分子の結晶中を移動する模式図.隣 り合う分子間の電子交換により三重項励起子が移動する.エネルギーの移動する方向はランダム であるため,三重項励起子の分布は式(1.9)の拡散方程式で記述できる.

ここで[T<sub>1</sub>]は三重項励起子の空間密度, D は拡散係数, tは三重項励起子の寿命を表 す. なお, 結晶中の分子の配向の違いにより拡散係数Dに異方性が存在する場合が多 い. 式(1.9)より, ある点から生成した三重項励起子は拡散しガウス分布となる(式(1.10)).

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma(t)^2}\right)$$
(1.10)

三重項励起子は結晶粒界や分子の配向の乱れによって失活される<sup>[89-91]</sup>. そのため, アモルファスや微結晶試料は単結晶に比べて拡散距離や励起子の寿命が短い<sup>[89]</sup>.また,アモルファス試料は分子の配向が乱雑なために,励起子の移動が起こりにくく,拡 散係数が小さい<sup>[89]</sup>. UC では 2 個の三重項励起子が失活する前に出会う(TTA が発生 する)必要があるため,三重項寿命でが長い高結晶性の試料が望ましい.

#### 結晶化を試みた初期研究:

1.3.2 項の課題から、ポリマーを使用せずに UC 試料を固体化する研究がなされた(図 1.17)<sup>[92]</sup>. この研究では、UC で代表的に使用された PtOEP と DPA(図 1.4(a,d)を溶液 から析出させ、これらの混合した結晶の作製を試みた. しかし、増感分子からのりん光 (赤色光)に比べて UC 発光(青色光)が四十分の一以下と、UC 発光が極めて微弱であった. これは、増感分子が分離・凝集し(図 1.17(a))、増感分子から発光分子への三重 項エネルギー移動の量子効率Φ<sub>TET</sub> が低いことが原因であった. これを図 1.17(b)に模式 的に表した. 増感分子が凝集することで、増感分子と発光分子の結晶の間に結晶粒界 が生じ、効率よく三重項励起子が移動できない. また、生成した三重項励起子は凝集し



図 1.17 RSC より許諾を得て引用した文献[92]の,結晶化を試みた初期研究の試料の(a) 写真および(b) 模式図. (a) 図は文献[92]の図 6より引用した. A:結晶の写真, B:532 nm レーザー光で 励起した際の写真(緑色光はフィルターでカット), C:青色光をフィルターでカットした写真, D:赤 色光をフィルターでカットした写真. 結晶の左上および下部に針状の増感分子の結晶が析出して おり, その付近は特に UC 発光(青色光)が微弱であった. (b) この試料の模式図. 増感分子が 凝集し, 増感分子から発光分子への TET の量子効率ΦTET が低い.

た増感分子間で拡散移動した後に発光分子に到達するため,その間に多くの三重項 励起子が寿命を迎えてしまう.

この増感分子の凝集回避のため、試料を急速に固体化する方法が行われた.

#### 急速な固体化により作製された試料:

液体状態の試料中では,発光分子と増感分子が均一に分散する.この状態を保持したまま固体化する方法として,(1)融液を急速に冷却させる方法<sup>[93,94]</sup>(図 1.18(a)),(2)液体試料の溶媒を急速に蒸発させる方法<sup>[95-101]</sup>(図 1.18(b)),(3)溶液中で急速に固体試料を析出させる方法等が行われた<sup>[102]</sup>(図 1.18(c)).

(1)の例として文献[93]がある.この論文では、UC 発光強度が温度に強く依存し、約 160 K(約–110 °C)で最大値となったことや、増感分子が凝集することが安定と報告され た<sup>[93]</sup>.また、アモルファス試料であるために三重項励起子の拡散長 *L*<sub>D</sub> は 41.9 nm と短



図 1.18 急速な固体化による UC 試料作製方法の模式図. (a) 溶融した試料を液体窒素などで 急冷する方法. (b) 試料を溶解させた揮発性の高い溶媒を,ドロップキャスト(左図)やスピンコー ト(右図)により急速に乾燥させる方法. (c) 発光分子と増感分子の飽和溶液を,その溶液よりも 溶解度が低い溶媒に注入することで急速に固体試料を析出させる方法(再沈法).

いものであった<sup>[93]</sup>. なお,この試料や他の急冷により作製された試料の経時変化のデ ータは示されていない<sup>[93,94]</sup>.

(2)の例として, 揮発性の高い溶液をガラスに滴下する方法(ドロップキャスト)や, 高速 で回転する基板上に溶液を滴下する方法(スピンコート)が挙げられる<sup>[95-97]</sup>. この方法 で作製された試料は, 単結晶ドメインサイズが小さいために *L*<sub>D</sub> が短く, 文献[97]の試料 では *L*<sub>D</sub> = 4.9 nm であった. この試料の発光分子間の距離は約 0.9 nm であるため, *L*<sub>D</sub> は発光分子 5 個分程度の距離しかない. さらに, 発光分子と増感分子のモル比は 1,000:1 であるため, 増感分子間の平均距離は約 28 nm と計算され, これは *L*<sub>D</sub>の 6 倍 程度の距離である. そのため, この試料では増感分子付近だけ三重項励起子の密度が 高く, 発光分子のほとんどが UC の反応に関与していない. また, 文献[96]のアモルフ ァス試料は不活性ガス中で静置した場合は 140 日経過後もΦ<sub>UC</sub> はほぼ一定なため, 試 料の微細構造の経時変化は無いと考えられるが, 空気中では発光分子が酸化分解し た. これ以外の試料について, 経時変化や空気の影響は言及されていない<sup>[84,86-90]</sup>.

(3)の例として,文献[102]では溶液中から結晶が析出する速度を変化させた.結晶の 析出が低速な場合には増感分子が凝集・分離し,高速ではそれを回避した.しかし結 晶サイズは数µm であった.また,この試料は不活性ガス中で測定され,経時劣化のデ ータも示されていない.

これら研究に共通する最大の問題は、UC 試料は急速な固体化により作製されたことで、熱力学的に不安定な状態にあり温度等の影響で経時変化が生じること、また、これら試料の形態はアモルファスや微小な単結晶ドメインを有する多結晶であることが挙げられる.これらの分子の配向の乱れた構造では三重項励起子の拡散距離が短く、結晶粒界は三重項励起子の失活の原因となる.その他の結晶性の低い試料として、真空蒸着による UC 試料も報告されているが、これらのΦuc は 3%以下と低く、試料の光照射に対する安定性は示されていない<sup>[103-105]</sup>.

これらの理由から,結晶性の高い(単結晶ドメインの大きい)UC 試料が望まれた.

#### クーロン相互作用を利用した結晶試料:

結晶性の高いUC 試料作製のため, 増感分子と発光分子にそれぞれに「クーロン相互作用をもたらす付加基」が導入された(図 1.19)<sup>[106-108]</sup>.

26



図 1.19 文献[106-108]で報告された, クーロン相互作用を利用した UC 結晶試料に使用された 増感分子と発光分子. (a) 文献[106]の MOF の UC 試料に用いられた分子. (b) 文献[107]の MOF の UC 試料に用いられた分子. (c) 文献[108]のイオン結晶の UC 試料に用いられた分子.

1 個目の例として金属有機構造体(metal organic frameworks, MOF)がある<sup>[106,107]</sup>. MOF は三次元的にネットワーク構造を構築し,分子の組み合わせによって発光分子間 の距離の調整がある程度可能である.これら試料の測定雰囲気は懸濁液中や真空中 であり,光照射に対する安定性は示されていない.文献[106]の試料は,増感分子の MOF の層と発光分子の MOF の層を交互に積層した構造であり,増感分子の凝集の問 題が解決できていない.一方[107]の試料は,増感分子と発光分子が交互に並んだ MOF であるため,増感分子の凝集は回避できた.しかし,この構造では発光分子と増 感分子のモル比が 1:1 となり,これまでの UC 試料(溶液試料はおよそ一対数百,固体 試料は一対数千のオーダー)と比べて増感分子濃度がはるかに高い.溶液 UC 試料で は,増感分子の濃度の向上による光吸収の増加が Ith を低下させる一方で,増感分子が 発光分子の励起状態を消光させるため,最適な増感分子濃度が存在することが示され ている<sup>[98]</sup>.固体試料の場合はさらに増感分子の凝集の問題も加わるが,溶液試料と同



図 1.20 発光分子から増感分子への逆エネルギー移動(BET)の模式図.



図 1.21 (a) 励起一重項状態(S<sub>1</sub>)および(b) 励起三重項状態(T<sub>1</sub>)の移動機構を表した模式図. (a) 双極子-双極子相互作用により S<sub>1</sub>が移動する(Förster 型エネルギー移動). これは音叉の共鳴のような機構である. (b) 電子雲が重なる程度に分子が近接することで電子交換が発生し, T<sub>1</sub>が移動する(Dexter 型エネルギー移動).

様に最適な増感分子濃度が存在する<sup>[86,94]</sup>. 急冷により作製したアモルファス試料において、ポリマー試料で約1,000:1<sup>[86]</sup>、ポリマーを使用しない試料で約4,000:1<sup>[94]</sup>でUC発光強度が最大となった.また、急速乾燥により発光分子と増感分子を1,000:1のモル比で混合した試料は、励起一重項状態の発光分子から増感分子への逆エネルギー移動(back energy transfer, BET;図1.20)の量子効率Φ<sub>BET</sub>が約40%であり、これによりUC性能が低下していた<sup>[110]</sup>.これら理由から、増感分子による消光の回避が重要と言える.なお、励起一重項エネルギーは図1.21(a)の通り双極子-双極子相互作用により一度に約10 nm程度の距離を移動できる(Förster型エネルギー移動)<sup>[37]</sup>.一方で励起三重項エネルギー移動(図1.21(b))は前述の通り電子雲が重なる程度に分子が近接する必要があるため、一度に約1 nmしか移動しない(Dexter型エネルギー移動)<sup>[37]</sup>.また、発光分子の発光が増感分子に吸収されること(トリビアルなエネルギー移動<sup>[37]</sup>)も、ある意味で増感分子が発光分子の励起状態の失活の原因と言える.

2 個目の例である文献[108]のイオン性結晶は、イオン性の官能基が付加された増感 分子と発光分子を組み合わせることで、発光分子の結晶中に増感分子を分散させた. 増感分子または発光分子をイオン性の官能基が無い分子(PtOEP および DPA)に変更 した場合、増感分子が凝集したため、このイオン性結晶は、発光分子と増感分子の間に 生じたクーロン相互作用により増感分子の凝集を回避したと結論付けられた<sup>[108]</sup>.また、

28

文献	測定雰囲気	UC 量子効率Фuc [%]	閾値励起強度 $I_{th}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]
[106]	真空	< 0.1	1
[107]	懸濁液	0.64	2.5
[108]	不活性ガス	~3	49

表 1.1 クーロン相互作用を利用した UC 結晶試料の測定雰囲気および UC の性能

結晶試料を粉砕することでФис が約 3 %から 0.15 %以下まで低下し,結晶性の高さが Фис の向上に重要であると述べている<sup>[108]</sup>.しかし,粉砕前の結晶の写真が示されてお らず,この試料の結晶性を評価できない.また,この試料も不活性ガス中で測定され, 安定性は示されなかった.

これらクーロン相互作用を利用した結晶試料の性能は表 1.1 の通り,高いΦuc と低い Ith を両立できていない.したがってこれら試料は,結晶性の高さにより期待される「高い 安定性」や「UC 性能の高さ」の両方が示されていない.加えて,使用する分子が高コス トであるため,より安価で大量生産可能な UC 結晶材料の創出が望まれた.

#### 1.3.4 複数種の増感分子を共存させた材料

これまでのほぼ全ての UC の研究では、1 個の試料中には増感分子と発光分子をそれぞれ 1 種類ずつ使用されてきた.一方で増感分子の複数種利用による光吸収波長帯の拡大(図1.22)が、太陽光のような白色光の利用効率(外部量子効率)を向上させるため有効であると多くの研究で言及されているが、実験的にそれを実証した例は少ないことが文献[111]で指摘されている.実験的に初めて実証されたのは文献[112]で、2 種類の増感分子と1 種類の発光分子をトルエンに溶解させ、そこに波長の異なる 2 種類のレーザー光(強度比は太陽光のスペクトルを参考に決定)を照射させることで、単一の



図1.22 試料中に複数種類の増感分子を混合した際の,光吸収波長帯拡大の模式図.光吸収スペクトルの異なる増感分子(A-C)を混合により,光吸収波長帯が拡大可能である.

レーザー光を照射した場合と比較して UC 発光強度が増大した.文献[113]では,溶液 試料を模擬太陽光(キセノンランプ光をフィルタリングした光)で励起したところ,3 種類 の増感分子を混在させた試料は *I*th が AM1.5 の太陽光の 0.9 倍の強度(=0.9 Sun)であ り,これは単一種の増感分子を用いた試料に比べて約 1/3 に減少した.また,20 Sun の 強度で励起した場合,複数種の増感分子の混合により約 2.2 倍の強度の UC 発光が得 られた.固体試料の場合も,ポリマー試料に 2 種類のレーザー光源<sup>[111]</sup>もしくは模擬太 陽光<sup>[114]</sup>が使用された.文献[111]の場合,ポリマー膜に 2 種類の増感分子と1 種類の 発光分子を混合した試料を作製したが,発光分子から増感分子への逆エネルギー移動 (BET)や増感分子から別種の増感分子へのエネルギー移動が原因で,増感分子が 1 種類だけの試料よりも UC 発光強度が低下した.そのため,単一種類の増感分子を含 むポリマー膜を2 種類貼り合わせる手法が提案された.文献[114]ではそのポリマー膜を 2 種類貼り合わせた試料で,単一の膜試料よりは UC 発光強度が増大したが,2 枚の膜 の合計の強度よりは低い値となった.他の固体試料,特に結晶性の高い試料に関して は,増感分子を複数混合した試料は報告されていない.

#### 1.4 高性能な固体 UC 材料の開発に向けた課題

#### 1.4.1 増感分子の凝集·分離

結晶化を試みた初期研究<sup>[92]</sup>(図 1.17 参照)が示した通り,増感分子の凝集・分離は, 増感分子で生成した三重項励起子の発光分子へ移動を妨げた.これは UC 性能の低 下に加え,増感分子の利用効率も低下させた.そのため,これまでの UC 研究では,溶 液試料の急速な固体化により増感分子の凝集・分離を防止してきた<sup>[93-102]</sup>.急速に固体 化をさせる理由は,低速で結晶成長を行った場合は文献[92]や[102]のように増感分子 が凝集・分離するためである.これは,これまでの UC 試料では,増感分子の凝集・分離 することが熱力学的に安定なことを示している.そのため,熱力学的に不安定なこれら 試料は,文献[86]の試料のような経時変化が発生する.しかし 1.3.3 項の通り,その他の ほぼすべての試料は経時安定性は示されていない.そのため,高性能な固体 UC 材の 開発には,熱力学的に安定な状態で増感分子の凝集・分離を回避する必要がある.

#### 1.4.2 低い結晶性とそれによる低性能

急速な固体化は、1.4.1 項に加えて、試料の結晶性の低下が問題となる. 文献[89-91] の通り、アモルファス試料や結晶粒界の空間密度が高い試料は、三重項励起子の拡散 長が短く、それがUC試料の性能を低下させている. また、急速な固体化により作製され た試料は熱力学的に不安定であり、文献[86]のように経時変化が発生する. そのため、 高性能な固体 UC 材の開発には、単結晶ドメインが大きい必要がある.

#### 1.5 本研究で着想した材料創製コンセプト

#### 1.5.1 熱力学安定な固溶結晶相の使用

図 1.23 のような, 2 種分子 A と B が混合する際のギブズエネルギーG(式 1.11)につ いて以下に示す<sup>[115]</sup>.

$$G = U + PV - TS \tag{1.11}$$

ここで Uは内部エネルギー, Pは圧力, Vは体積, Tは温度, Sはエントロピーを表す.

分子 A と B がそれぞれ純物質として存在する時の G を  $G_A$  と  $G_B$  と定義する. A と B のモル比が(1-x): x で存在し, これらが非混合の状態(図 1.23(a))の G は,

$$G = (1 - x)G_{A}^{\circ} + xG_{B}^{\circ} \quad (\# \mathbb{R} \mathbb{A})$$

$$(1.12)$$

となる(図 1.24(a)). この時, 混合によるエントロピーの変化ΔSmixは,

$$\Delta S_{\rm mix} = -R\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\}$$
(1.13)



図 1.23 分子 A と B の混合前後の模式図. (a) 分子 A と B が仕切りにより完全に分離した状態. (b) 分子 A と B が混合した, 熱力学的に安定な状態.



図 1.24 分子 A と B の混合における(a) ギブズエネルギーG および(b) 混合エントロピー $\Delta S_{mix}$ . (a)の"非混合"および"混合"はそれぞれ式(1.12)と(1.14)に対応している. (b)の曲線は式(1.13)を 表しており、式(1.15)の通り x  $\approx$  0 の時の傾きは $\infty$ である.

となる(図 1.24(b)). 次に U および V が一定と仮定すると,式(1.11)-(1.13)より,

$$G = (1-x)G_{A}^{\circ} + xG_{B}^{\circ} + RT\{x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\} \quad (\mathbb{R}^{c})$$
(1.14)

となる(図 1.24(a)). ここで,先ほど無視したエンタルピーH(=U+PV)の項を考える. 図 1.23(b)のような混合の場合,A の母相の構造が B の侵入により歪むため,大抵の場合 は混合によるエンタルピー変化 $\Delta H_{mix}$ が図 1.25(a)の通り正の値をとる. ただし,AとBの 分子間相互作用が強く,共結晶を形成するような特殊な場合は除く. この $\Delta H_{mix}$ を式 (1.14)の右辺に加えると,図 1.25(b)のようなプロットになる. "T = 0"の場合は x の値によ らず,混合により G が増加するため A と B は 2 相分離状態が熱力学的に安定である. また, "T = 高温"の場合や,ある温度(図 1.25(c))で $x \approx 0,1$ の場合,A と B の混合相の 1 相のみの状態が熱力学的に安定である. これらは代表的な 2 成分の混合相図として 知られている. この混合相図を,A を発光分子,Bを増感分子とした場合を図 1.26 に図 示した.



図 1.25 分子 A と B の混合における(a) エンタルピー変化 $\Delta H_{mix}$ , (b) ギブズエネルギーG の温度依存性および(c) G と相分離の関係.



図 1.26 代表的な2 成分の混合相図を,発光分子と増感分子に適用した場合の模式図.

本研究では $\alpha$ 固溶体結晶(図 1.26)を利用すれば,結晶性の高さと増感分子の凝集の 回避と高い熱力学的安定性を兼ね備えた UC 試料が作製できると着想した.増感分子 のモル濃度 x が 0 に近い領域(図 1.26 の水色部分)は $\alpha$ 固溶相と呼ばれ,発光分子の 母相に増感分子が固溶することが熱力学的に安定となる.この領域では,増感分子凝 集の回避と試料の安定性が両立する.さらに,この $\alpha$ 固溶体の結晶試料を作製できれば, 三重項励起子の拡散距離や寿命が長い高性能な UC 試料が実現できる.一方,増感 分子のモル濃度 x が 1 に近い領域(図の赤色部分)は $\beta$ 固溶相と呼ばれ,これは増感分 子の凝集体であり 1.4.1 節の通り UC 性能を低下させる.また,中間の領域(図の紫色部 分)は $\alpha$ 固溶体と $\beta$ 固溶体の共存した共晶であり,この領域も増感分子の凝集を回避でき ない. $\alpha$ 固溶体の分子混合の駆動力は $\Delta S_{mix}$ による G の低下に起因したものであり, x  $\approx$ 0 の場合,

$$\lim_{x \to 0} \frac{d}{dx} \Delta S_{\text{mix}} = \infty \tag{1.15}$$

であるため,分子の種類によらず,発光分子の結晶相に増感分子が僅かに固溶すると いうメリットがある.

本研究ではこのα固溶体結晶の作製方法として,溶解度の変化を利用した溶液中での結晶成長法(再結晶法)を応用した.一般的な再結晶法と同様に,目的の分子の溶 解度が高い溶媒(良溶媒)と溶解度が低い溶媒(貧溶媒)を使用した.発光分子と増感 分子を加熱した良溶媒に溶解させ,そこに加熱した貧溶媒を加えた後に室温で数日間 静置した.溶液を加熱した理由は,その後の温度低下に伴う溶解度の低下による結晶 析出を狙ったためである.より詳細な作製方法は第2章で述べる.注意として,再結晶 法は本来結晶の精製(不純物濃度を減らし純度を高めること)が目的のため,溶媒に2 種類の分子を加えることは通常行われない.

ここで,発光分子の母相に増感分子が固溶するための駆動力を考える.溶液中の結 晶成長の模式図を図 1.27 に示した.ここで化学ポテンシャルµは<sup>[116]</sup>,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{1.16}$$

ここで*n*<sub>i</sub>は成分*i*の物質量を表す.溶液中の増感分子が結晶相に固溶する駆動力が発生するための一つの条件は,増感分子の*u*に対し

$$\mu_{\text{solid}} < \mu_{\text{liquid}} \tag{1.17}$$

となる. また, 溶液の増感分子濃度 Cliquid に対し, およそ

$$\mu_{\text{liquid}} \propto C_{\text{liquid}} \tag{1.18}$$

の関係が成り立つ. そこで本研究では様々な溶媒を系統的に探索するため,式(1.16)の 通り,規格化濃度 C<sup>\*</sup>liquidを導入した.

$$C_{\text{liquid}}^* \propto \frac{C_{\text{liquid}}}{C_{\text{liquid,sat}}}$$
 (1.19)

ここで Cliquid,sat は溶液の増感分子の飽和濃度である.

固溶体が形成したことの証明は,一般に X 線構造解析により行われる<sup>[117]</sup>. 例えば文献[118]と[119]では単結晶 X 線構造解析により固溶体の組成比を決定している.一方で,構造の乱れがある場合や組成比の条件によっては X 線構造解析で十分な精密化が行えない場合があり,その場合は他の測定により決定する必要がある<sup>[117]</sup>.



図 1.27 溶液中の結晶成長の模式図と、その化学ポテンシャルル.
試料作製とその結果の詳細は、第2章と3章で述べる.

#### 1.5.2 固溶体結晶膜の生成に向けた温度勾配制御の使用

第2章で述べる通り、1.5.1項の試料作製方法で、結晶性が高く高性能な UC 試料が得られた.そこで、より応用に適した膜形態試料の作製を溶融成膜により目指した.また、 試料作製時間の短縮することや、環境負荷を減少させるために有機溶媒を使用しない ことも工学的な価値がある.

これまでの固体 UC で報告された膜形態の試料は,融液の急冷によるアモルファス試 料やスピンコートや真空蒸着による単結晶ドメインの小さな多結晶膜試料であった.そこ で結晶性向上のため,本研究では温度勾配を利用した溶融成膜法 (Bridgman 法<sup>[120]</sup>) に着目した(図 1.28).この方法は,一定の温度勾配を保持したまま冷却することで,低 温部から徐々に単結晶を成長させる方法である.似た方法として,単結晶シリコンの代 表的な作製方法としても知られる Czochralski 法<sup>[121]</sup>がある.この方法は融液から結晶を 回転させながら徐々に引き上げることで単結晶を成長させる.これらのような方法を,基 板上の成膜に応用した研究も行われてきた.例えば文献[105]で使用された装置は,高 温ステージと低温ステージに分かれており,その上を跨ぐように試料を載せたスライドガ ラスを配置した.このスライドガラスを一定速度で移動させることで,試料に温度勾配を 加え,結晶を一方向に成長させる.文献[122]では,温度勾配の条件を固定し,冷却速 度(スライドガラスの移動速度)を変化させたところ,結晶性の高い膜を得るには適切な 冷却速度が存在することを報告された.しかし,この適切な冷却速度が存在する理由は 言及されていない.本研究では,熱設計に優れ,材料ロスの少ない製膜系を開発した. 詳細は 4.2 節で述べる.

35

# **1.6 本研究の目的**



図 1.28 Bridgman 法の模式図. 温度勾配を利用することで試料の融液の片一方から結晶を徐々 に成長させ,結晶性の高い試料を得る.

これまでの固体 UC 試料は,(1) 増感分子の凝集を回避すること,(2) 高い結晶性, (3) 高い光照射耐久性,(4) 酸素存在下での高い安定性の4項目全てを同時実現でき ていない.(1)は UC 性能の向上(UC 量子効率Φuc の向上および閾値励起強度 Ith の低 下)のために不可欠な要素である.(2)は三重項励起子の長寿命化と拡散距離の増加 により UC 性能が向上するため,重要な要素である.また,結晶性の高い試料はアモル ファス試料に比べて熱力学的安定であるため,性能の経時変化が発生しにくい利点も ある.(3)および(4)は実用化に向けて重要な要素であり,これまで示されてきた1時間程 度の安定性をはるかに上回る性能が望まれる.そこで本研究では,(1)-(4)の全てを同 時実現する UC 有機結晶系を創出することを目的とする.またその上で,性能の特性解 明および性能の向上を行う.具体的な目的は以下のとおりである.

- 「溶液からの結晶の析出」という普遍的な方法で,固溶相を利用した UC 結晶試料 を実現すること.
- 空気中で高い光照射耐久性を実現すること.
- 結晶試料において,「複数種類の増感分子の同時混合」を実現し, UC 性能を向上 させること.
- 温度勾配を利用した成膜を行い、より応用に適した膜形態の固溶体 UC 結晶試料 を実現すること.
- 可視光から紫外光への UC を空気中で長時間安定に実現すること.

# 1.7 本論文の構成

本論文では1.6節の目的の達成のため,固溶体UC有機結晶系の創出に関する研究 を行った.本論文は以下の5章で構成される.

第1章では、これまでのUC研究をレビューし、高性能な固体UC材料の開発のために解決すべき点を論じた.この解決のため、本論文では「熱力学的に安定固溶結晶相を使用」と「温度勾配制御による基板上への固体膜直接生成」の2個のコンセプトを提案した.

第2章では、溶液からの結晶析出による固溶体 UC 結晶について述べられる. 最適な 分子種および結晶作製条件の探索を行い、増感分子が発光分子の結晶相に安定に存 在する固溶体 UC 結晶が創出可能であることを実証する. また、増感分子の凝集を回避 し、かつ高い結晶性を実現することで、前例のない高い UC 性能と光照射耐久性を示し、 固溶体結晶相を使用する利点を明らかにする.

第3章では,第2章のコンセプトを拡張し,発光分子の結晶相に複数種の増感分子を 固溶させ,光吸収波長帯の拡大した UC 結晶について述べられる.増感分子の励起三 重項エネルギーや分子形状が UC 性能や固溶率に与える影響を述べ,最適な増感分 子2種類を選択する.これら2種類の増感分子を固溶させた試料は,1種類の試料と比 べて光吸収波長帯が拡大し,自然太陽光強度において UC 発光強度が増大することを 明らかにする.

第4章では,温度勾配制御より作製したUC多結晶膜について述べられる.温度勾配 と冷却速度をデジタル制御可能な基板上成膜装置を開発し,結晶の配向と成長速度の 制御を行う.固体試料での可視光を紫外光に変換するUCに適した分子を探索・選定 する.結晶性の高い多結晶膜を得るための最適な結晶成長速度を明らかにする.結晶 性が高いほどUC性能が高いことを示し,温度勾配制御する利点を明らかにする.

第5章では、本論文で得られた成果・知見をまとめ、さらなる性能向上に向けた指針を 提案する.

# 第1章の参考文献

[1] T. Takata et al., *Nature*, 2020, **581**, 411.

- [2] H. Nishiyama et al., *Nature*, 2021, **598**, 304.
- [3] Y. Fang et al., *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 4204.
- [4] A. Kudo et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253.
- [5] Y. Xu et al., *Nano Energy*, 2018, **51**, 442.
- [6] J. Low et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1802981.
- [7] J. Wu et al., *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1700194.
- [8] A. Behera et al., *Mater. Horiz.*, 2022, **9**, 607.
- [9] Y. Fu et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2012, **51**, 3364.
- [10] H. Ryu et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1802898.
- [11] L. Xie et al., *Nano Energy*, 2021, **82**, 105770.
- [12] National Renewable Energy Laboratory, Reference Air Mass 1.5 Spectra, ASTM G–173–03, https://www.nrel.gov/grid/
   solar-resource/spectra-am1.5.html. (Accessed on Oct. 22, 2022)
- [13] J. J. Loferski, J. Appl. Phys., 1956, 27, 777.
- [14] A. Kudo et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253.
- [15] A. K. Jena et al., *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 3036.
- [16] X. Li et al., *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 2230.
- [17] R. Medishetty et al., Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 4976.
- [18] E. Chicklis et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21**, 1149.
- [19] F. Vetrone et al., Appl. Phys. Lett., 2002, 80, 1752.
- [20] F. Auzel, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 139.
- [21] S. Baluschev et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 143903.
- [22] T. N. Singh-Rachford et al., Coord. Chem. Rev., 2010, 254, 2560.
- [23] V. Gray et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 10345.
- [24] T. F. Schulze et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 103.
- [25] P. Bharmoria et al., Chem. Soc. Rev., 2020, 49, 6529.
- [26] R. Abe et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**, 7780.
- [27] L. Han et al., *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 10916.
- [28] H. Anwer et al., *Nano Res.*, 2019, **12**, 955.
- [29] L. O. Björn et al., *Photosyn. Res.*, 2009, **99**, 85.
- [30] A. Kume et al., J. Plant Res., 2018, **131**, 961.
- [31] セイコーエコロジア, 農業用 LED 電球, https://ecologia.100nenkankyo.jp/agri/agriled.html. (Accessed on Dec. 22, 2022)
- [32] W. Shockley et al., J. Appl. Phys., 1961, **32**, 510.
- [33] SHARP ニュースリリース, May. 31 2012. https://corporate.jp.sharp/news/120531-a.html. (Accessed on Dec. 22, 2022)
- [34] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 編, NEDO 再生可能 エネルギー技術白書 第2版, 森北出版, 2014.

- [35] Q. Liu et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 13, 5029.
- [36] B. D. ravetz et al., *nature*, 2019, **565**, 343.
- [37] Nicholas J. Turro et al., *Principles of Molecular Photochemistry An Introduction*, University Science Books, 2009.
- [38] V. Gray et al., *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 5488.
- [39] L. Hou et al., Adv. Funct. Mater., 2021, **31**, 2106198.
- [40] N. Yanai et al., J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 6447.
- [41] Y. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 18268.
- [42] V. Gray et al., Coord. Chem. Rev., 2018, 362, 54.
- [43] Y. Zhou et al., ACS Energy Lett., 2020, 5, 2322.
- [44] J. N. Demas et al., J. Phys. Chem., 1971, 75, 991.
- [45] Y. Murakami, Chem. Phys. Lett., 2011, 516, 56.
- [46] Y. Murakami et al., J. Phys. Chem. B, 2013, 117, 2487.
- [47] Y. Murakami et al., J. Phys. Chem. B, 2013, 117, 5180.
- [48] Y. Murakami et al., J. Phys. Chem. B, 2014, 118, 14442.
- [49] M. J. Earle et al., *Pure Appl. Chem.*, 2015, **72**, 1391.
- [50] N. V. Plechkova et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- [51] Y. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 30603.
- [52] G. Barroso et al., J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 1936.
- [53] H. Samadian et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **420**, 213432.
- [54] M. Raeiszadeh et al., *ACS Photonics*, 2020, **7**, 2941.
- [55] T. N. Singh-Rachford et al., J. Phys. Chem. A, 2009, 113, 5912.
- [56] M. Majek et al., *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 15496.
- [57] M. Barawi et al., ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 207.
- [58] Y. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 27134.
- [59] H. L. Lee et al., Korean J. Chem. Eng., 2019, 36, 1791.
- [60] A. Olesund et al., J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 3706.
- [61] S. He et al., J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10, 5036.
- [62] T. J. B. Zähringer et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4568.
- [63] Y. Wei et al., CCS Chem., 2022, 4, 3852.
- [64] N. Harada et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 142.
- [65] M. Uji et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4558.
- [66] K. Sripathy et al., J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 616.
- [67] R. Vadrucci et al., *Mater. Horiz.*, 2015, **2**, 120.
- [68] P. Duan et al., J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 1887.
- [69] Y. Murakami et al., J. Phys. Chem. B, 2016, 120, 748.
- [70] J. Kim et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 17478.
- [71] J. Kang et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2012, **51**, 11841.

- [72] J. Kang et al., J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 5708.
- [73] R. Vadrucci et al., Adv. Mater., 2017, 29, 1702992.
- [74] Y. C. Simon et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 20817.
- [75] J. H. Kim et al., *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 2250.
- [76] T. N. Singh-Rachford et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12007.
- [77] R. R. Islangulov et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12652.
- [78] P. B. Merkel et al., J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 10790.
- [79] A. Monguzzi et al., J. Phys. Chem. A, 2009, **113**, 1171.
- [80] R. Karpicz et al., Chem. Phys., 2014, 429, 57.
- [81] H. Goudarzi et al., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 14256.
- [82] H. Goudarzi et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 845.
- [83] F. Marsico et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 11057.
- [84] P. B. Merkel et al., J. Lumin., 2009, **129**, 303.
- [85] X. Jiang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 11441.
- [86] S. H. Lee et al., J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 5142.
- [87] S. Raišys et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, **125**, 15732.
- [88] A. Monguzzi et al., Adv. Funct. Mater., 2012, 22, 139.
- [89] O. V. Mikhnenko et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1867.
- [90] X. Li et al., *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 4429.
- [91] G. M. Akselrod et al., *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3646.
- [92] A. Monguzzi et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4322.
- [93] S. Raišys et al., J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 3764.
- [94] R. Vadrucci et al., J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 2837.
- [95] K. Kamada et al., *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 83.
- [96] A. Abulikemu et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 20812.
- [97] K. Narushima et al., *Nanoscale*, 2017, **9**, 10653.
- [98] M. Hosoyamada et al., *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 2060.
- [99] T. Ogawa et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8788.
- [100] E. M. Rigsby et al., *RSC Adv.*, 2021, **11**, 31042.
- [101] N. Tripathi et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4563.
- [102] T. Ogawa et al., J. Photonics Energy, 2018, 8, 022003.
- [103] M. Wu et al., *Nat. Photonics*, 2016, **10**, 31.
- [104] K. M. Felter et al., ACS Energy Lett., 2020, 5, 124.
- [105] S. Izawa et al., *Nat. Photonics*, 2021, **15**, 895.
- [106] M. Oldenburg et al., Adv. Mater., 2016, 28, 8477.
- [107] J. Park et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 16, 5493.
- [108] T. Ogawa et al., J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 5609.
- [109] E. M. Gholizadeh et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 19500.

- [110] T. Ogawa et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8788.
- [111] A. L. Hagstrom et al., ACS Photonics, 2017, 4, 127.
- [112] S. Baluschev et al., Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 181103.
- [113] A. Monguzzi et al., Adv. Funct. Mater., 2015, 25, 5617.
- [114] A. L. Hagstrom et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 13304.
- [115] D. V. Schroeder, An introduction to Thermal Physics, Addison Wesley, 1999.
- [116] E. B. Smith, *Basic Chemical Thermodynamics (6th Edition)*, Imperial College Press, 1973.
- [117] M. Lusi, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 7042.
- [118] E. Schur et al., *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 1735.
- [119] R. K. Weerasekara et al., Cryst. Growth Des., 2017, 17, 3040.
- [120] Q. Ai et al., J. Appl. Cryst., 2017, 50, 278.
- [121] J. Czochralski, Z. Phys. Chem., 1918, 92, 219.
- [122] G. Liu et al., Cryst. Growth Des., 2021, 21, 5231.

# 第2章

# フォトン・アップコンバージョンを行う

# 固溶体結晶系の創出

# 2.1 本章の序論

これまでの固体 UC のほとんどは, 増感分子の凝集回避のために急速な固体化が行われ, 試料に強い非平衡性が残っていた. また, 得られた試料は微結晶やアモルファスなど, 三重項励起子の寿命および拡散長が短く, UC の性能が妨げられてきた. 本章では, 溶液からの結晶析出という弱非平衡性の過程により作製した「熱力学的に安定な固溶相を利用した有機結晶試料」に関して述べられる.

# 2.2 研究方法

#### 2.2.1 試薬

発光分子として、出光興産より提供された 5 種類の分子 (#1-5; #1 は 9-(2-naphthyl)-10-[4-(1-naphthyl)phenyl]anthracene, ANNP; #2-5 の分子構造は開示されていない)と TCIより購入した DPA (いずれも昇華精製グレード)を使用し、増感分子として Aldrichよ り購入した PtOEP (純度 > 95 %)を使用した (図 2.1). 有機溶媒は富士フィルムより購入 したトルエン (純度 > 99.8 %)およびエタノール (純度 > 99.5 %)を使用した. PtOEP は トルエンに 1.74 × 10<sup>-4</sup> M で溶解させた後,不純物除去のため細孔径 200 nm の PTFE フィルター (SLLGX13NL, Merck Millipore) でろ過を行った. また,  $\Phi_{UC}$ 決定のための参 照試料として, 文献[1]で用いられた rhodamine 101 (Rh101, Exciton 社)のエチレングリ コール溶液 (1 × 10<sup>-6</sup> M)を使用した. Rh101 の $\Phi_{FL}$ は温度や溶媒の溶存酸素濃度によ



図 2.1 本研究で使用した(a,b)発光分子および(c)増感分子. (a) 9-(2-naphthyl)-10-[4-(1-naphthyl)phenyl]anthracene, ANNP. (b) 9,10-diphenylanthracene, DPA. これら発光分子の発光 部位は anthracene(アントラセン. ベンゼン環が 3 個縮合した構造をもつ)であり, アントラセンに 付加された官能基とアントラセンは電子的に共役していない. (c) Pt(II) octaethylporphyrin, PtOEP.

らずほぼ一定であり<sup>[1,2]</sup>, エチレングリコールは常温常圧での蒸気圧は無視できるほど小 さいため, 測定中に溶液濃度が変化する心配が少ない<sup>[1]</sup>.

#### 2.2.2 試料作製方法

以下に示す手順は,記載が無い限り空気中で行った.

本研究の試料作製方法は図 2.2 の通り, 増感分子と発光分子の溶解度が高い溶媒 (良溶媒)と低い溶媒(貧溶媒)を使用し, その溶解度の差を利用して結晶を析出させた. 増感分子と発光分子を溶解させたトルエン(PtOEP:1.74 × 10<sup>-4</sup> M, ANNP: 2.0 × 10<sup>-2</sup> M)をホットプレート上で 80 °C に加熱し, そこに同じく 80 °C に加熱したエタノールをトル エンの体積の 3 倍加えた(図 2.2(a)). なお, トルエンに対する PtOEP と ANNP の飽和 濃度はそれぞれ 8.9 × 10<sup>-4</sup> M および 2.2 × 10<sup>-1</sup> M であり, トルエンとエタノールの混合 溶媒(体積比 1:3)の場合はそれぞれ 7.3 × 10<sup>-5</sup> M および 8.9 × 10<sup>-4</sup> M である. この溶 液を入れたバイアル瓶の口を固く閉ざし, 24 ± 2 °C の暗所で約 2–3 日静置した(図 2.2(b)). その後, バイアル瓶の底部に析出した結晶をパスツールピペットで吸い出し, 8 °C のトルエンと共に吸引ろ過を行った(図 2.2(c)). これは, 溶液の蒸発による微細な結 晶の析出防止のために行った. その後, 30 分間の真空乾燥の後, 乾燥窒素中で 4 日 間 90 °C の加熱アニール処理を行った.



図 2.2 UC 結晶試料の作製方法. (a) まず, ホットプレートで 80 °C に加熱された「増感分子と発 光分子を溶解した良溶媒」に同じく 80 °C の「貧溶媒」を加えた. (b) 次に, その溶液を室温で約 3日間静置することで UC 結晶試料を析出させた. (c) 最後に, UC 結晶を溶媒から取り出す際, 溶液からの結晶析出防止のために溶媒で洗浄しながら吸引濾過を行った.

#### 2.2.3 試料の特性評価

以下に示す計測は、記載が無い限り空気中で行った.

#### 吸光度および飽和濃度の測定:

溶液中の分子の光吸収スペクトルの計測を,紫外-可視-近赤外分光光度計(UV-3600, 島津製作所)にて行った.

石英セル(光路長 1 mm)中の溶液試料に光を入射し,透過前後の光の強度をそれぞれ Io および I とすると,吸光度 A は式(2.1)で表される.

$$A = -\log_{10}(\frac{I}{I_0})$$
(2.1)

また, Beer-Lambert の法則より,

$$A = \varepsilon C l \tag{2.2}$$

と表される.ここで*e*はモル吸光係数, *C*はモル濃度, *l*は光路長である.そのため,参照 試料と飽和溶液の吸光度 *A*の比較により,飽和溶液の濃度 *C*liquid,sat を算出した.

飽和溶液の作製方法を以下に示す.まず溶媒に過剰量の溶質を加え 30 分間超音波 分散し,溶質の沈殿した溶液を作製した.その後,過飽和状態の解除のため一晩室温 で静置した.溶け残った溶質を除去のため,試料を遠心分離(21,500 G, 15 分)した.こ の試料の上澄み液を飽和溶液とした.

#### 蛍光量子収率の測定:

溶液および固体試料の発光スペクトルおよび蛍光量子収率の計測を,絶対 PL (photoluminescence)量子収率測定装置(カンタウルス QY, 浜松ホトニクス)にて行った. 測定では積分球の中で試料を励起し, その発光スペクトルと, その際に試料が吸収し た光子の数を得た. 蛍光量子収率ΦFL は, 式(2.3) で表される.

$$\Phi_{\rm FL} = \frac{N_{\rm FL}}{N_{\rm abs}} \tag{2.3}$$

ここで Nabs は試料が吸収した光子の数, NFL は発光した光子の数である.

この装置で得られるΦ<sub>FL</sub>の妥当性を検証するため,代表的な分子に対し測定値と文献 値を比較した.この装置は溶液試料と固体試料で測定する試料位置および光路が異な るため,それぞれの試料に対し測定を行った.溶液試料は Rh101 のエチレングリコール

表 2.1 我々の所有する装置で測定したΦFLの値と文献値.

測定試料	我々の測定値	文献値
Rh101 のエチレングリコール溶液	89 %	94 %[1]
固体状態の <b>DPA</b>	81 %	85%(粉末),95%(結晶) <sup>[3]</sup>

溶液 $(1 \times 10^{-6} \text{ M})$ を測定し,固体試料は結晶性の高いDPA の粉末(昇華精製品)を測定した.その結果は表 2.1 の通り,我々の測定値は文献値よりも低い値となった. $\Phi_{UC}$ の決定の際に我々はこの装置で求めた $\Phi_{FL}(= 式(1.5)の\Phi_{Ref})$ を使用するため, $\Phi_{UC}$ を過小評価した. $\Phi_{UC}$ の過大評価を防ぐため,測定値の校正は行わなかった

#### <u>熱重量·示差熱同時測定(TG-DTA)</u>:

TG-DTA 装置 (Thermo Plus EVO2, リガク)を用いて, UC 試料の室温から融点直下ま での熱重量と示差熱を測定した. 測定の際は乾燥窒素を 400 sccm で流入させた環境 で,2°C/分で昇温し,240°C (ANNP の融点は253°C)で 10 分間保持した. 蓋に1 mm の穴をあけたアルミニウムシールセル (図 2.3) に試料(約 3 mg)を入れて測定した. この セルの小さな穴は, 試料から蒸発した成分をセル外にリークさせると同時に, 試料の破 裂による試料の脱落を最小限に留める目的であけた.

#### 偏光顕微鏡観察:

試料の単結晶ドメインの大きさを測定するため, 偏光顕微鏡システム(BX53, オリンパス)を使用した. これには回転試料ステージと, その上下に1対の偏光子がクロスニコル(偏光子の透過軸が垂直)に配置された. さらに鋭敏色板を使用することで, 単結晶ドメインインをより強調した. この測定では, 図 2.4 に具体例を示した通り, 一つの単結晶ドメインの明暗が45°毎に変化する.



図 2.3 TGA の測定に使用したセルの写真. アルミニウムシールセルの蓋に直径 1 mm の穴をあけた.



図 2.4 偏光顕微鏡で観察した DPA の単結晶. (a) 通常の光学顕微鏡像. (b,c) 偏光子をクロス ニコルに配置し, 鋭敏色板を使用した偏光顕微鏡像. 45°おきに単一ドメインの明暗が入れ替わ る. 鋭敏色板の使用により画像が紫色に見えている.

#### レーザー光を使用した UC 発光の測定:

図 2.5 に光学系の模式図を示した. 542 nm のレーザー光の直径をビームエキスパン ダーで拡大した後, アイリス(絞り)で外縁部をカットし, トップハット形状のレーザープロ ファイルを得た. これにより, ガウス分布(図 2.6)よりも正確に励起光強度(単位: mW/cm<sup>2</sup>)を測定可能である. 一方, これまで多くの UC の論文で用いられてきた 1/e<sup>2</sup> 半 径で計算した面積でレーザー強度を除した場合, 表 2.2 の通り励起光強度が過小評価



図 2.5 試料の発光特性計測の模式図. 542 nm のレーザー光の強度を減光フィルターにより調整した. そのレーザー光の直径をビームエキスパンダーにより拡大し, アイリスにより絞ることで, 図右上の通り直径 2.5 mm のトップハット形状のレーザー光を得た. そのレーザー光により得られた試料の発光は, 2 枚のアクロマートレンズ(色収差補正をしたレンズ)を通過し, 分光器を通過し, CCD によって検出した.



図 2.6 レーザー光の強度分布(ガウス分布)と、その半径の定義. 半値半径は、レーザー光の最 大強度 I<sub>0</sub>の半分となる強度までの距離. トップハット半径は、その半径と I<sub>0</sub>の高さの円柱の積分 値がレーザー光強度の積分値と一致する距離. 1/e<sup>2</sup> 半径は、I<sub>0</sub>の 1/e<sup>2</sup>となる強度までの距離. 表 2.2 でこれらの比較を行った.

表 2.2 ガウス分布のレーザー光の、半径の定義とその平均強度.

	半值半径	トップハット半径	1/e <sup>2</sup> 半径
r	~0.83	1(基準)	~1.4
平均強度	~1.4	1	0.5

される. これにより, トップハット半径で計算した場合に比べて Ith が見かけ上半分に低下し, UC 性能を過大評価している. 一方, 半値幅で計算した場合は逆に Ith が見かけ上 1.4 倍程度上昇し, UC 性能を過小評価している.

UC 発光は、アクロマートレンズ(色収差を補正したレンズ)により分光器(SP-2300i, Princeton Instruments)に導入し、そのスペクトルは CCD アレイ検出器(PIXIS:100BR, Princeton Instruments)で記録した. なお、UC 試料を載せた 3 軸ステージを調整して発 光強度を最大化した. 光照射安定性を測定する際は、UC 発光強度と同時にレーザー パワーの変動をパワーメーターで測定し続けた.

UC 発光寿命 auc を測定する際, 励起光源を波長可変パルスレーザー発振器 (NT-242, EKSPLA)に, 検出器を光電子増倍管 (H11461, 浜松ホトニクス)に変更した. 励起光を 540 nm, 40 Hz に設定した. 低励起光強度での UC 発光強度 *I*uc は一般に

$$I_{\rm UC} \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rm UC}}\right)$$
 (2.4)

となり、また励起三重項状態の密度を[T1]とすると

$$I_{\rm UC} \propto [T_1]^2 \tag{2.5}$$

であるため, 励起三重項寿命 τ が式(2.6)で算出できる.

$$\tau_{\rm T} = 2 \times \tau_{\rm UC} \tag{2.6}$$



図 2.7 ソーラーシミュレーターを使用した測定について. (a) ソーラーシミュレーターから照射された太陽光を模擬した光(模擬太陽光)はロングパスフィルターを通過した後に試料に照射される. それ以外の測定装置は図 2.5 と同様である. (b,c) 使用したロングパスフィルターの(b) 吸光度および(c) 透過率.

#### ソーラーシミュレーターを使用した UC 発光の測定:

AM1.5 の太陽光を模擬した光源としてソーラーシミュレーター(HAL-320,朝日分光) を使用した.図 2.7(a)に実験の様子の写真を示した.試料からのダウンコンバージョン蛍 光の影響を除去するために 510 nm のロングパスフィルター(F02A,朝日分光)を使用し た(図 2.7(b,c)).試料(3.2 mg)を 3 軸ステージ上に置き,図 2.5 と同様の光学系で UC 発光を計測した.

ソーラーシミュレーターを使用する利点は、太陽光強度と*I*thの直接比較が可能な点に ある.レーザー光は直線偏光で位相の揃った単色光であり、この光の強度を太陽光に 換算するには様々な仮定が必要である.レーザー光は直線偏光であることや干渉が発 生しやすいこと、また、ガウス分布のレーザー光では論文によって強度の定義が異なる 等の問題があった(表 2.2).さらには、文献[4]で指摘されている通り、*I*th と太陽光の 500-2,500 nm の積分強度(= 100 mW/cm<sup>2</sup>)を比較した報告も存在する.

励起光強度の決定方法を以下に示す.最初に,ロングパスフィルターを使用せずに, 試料位置に1SUN チェッカー(CS-20,朝日分光)をセットし,励起光強度をAM1.5の太 陽光強度に調整した.なお,この模擬太陽光を熱式のパワーメーター(10A-V1.1, Ophir) で計測し,誤差が 10 %以内であったため,1SUN チェッカーの値をそのまま使用した.

図 2.7(c)より, ロングパスフィルターの 515-600 nm の透過率(今回得られた UC 試料の 光吸収のピーク波長 ≅ 538 nm)は約 95 %であるため, 先ほどの励起光強度を 1.05 倍 した値を 10 (1 Sun) と定義した.

#### 結晶試料に対する光学測定:

得られた試料が板状(後述の図 2.14)であったため,光透過測定により結晶中の増感 分子を決定可能であった.そこで,顕微鏡を用いて局所的な透過測定を行った(図 2.8). まず顕微鏡の下部からの白色 LED 光はレンズにより試料位置で集光され,対物レンズ



図 2.8 顕微鏡下で結晶試料の吸光度を測定する装置. 顕微鏡下部から白色 LED 光を集光し, 試料(結晶試料もしくは溶液試料;図の右側)を透過し,対物レンズを通過した後に結像レンズで 結像する. その結像面にコア径 300 µm の光ファイバーを設置し,その光を分光器に導入した.



図 2.9 顕微鏡の透過測定(図 2.11 参照)と分光光度計で測定した(a) PtOEP のトルエン溶液(4×10<sup>-5</sup> M)および(b) Rh101 のエチレングリコール溶液(2×10<sup>-6</sup> M)の光吸収スペクトル.分光光度計の光路長(=1 mm)を,顕微鏡での測定の光路長(=シムリングの厚さ;(a) 300 µm, (b) 150 µm)に換算した.

(10 倍)および結像レンズを通過する. その結像面と光ファイバー (コア径 300  $\mu$ m)の端 面を一致させ,もう片方の端面を分光器 (図 2.5 参照)の入口に導入した. なお,この結 像面では10倍 (= 対物レンズの倍率)に拡大された試料の像が得られるため,この光学 系の透過測定の顕微鏡ステージ上のスポット径は光ファイバーのコア径の10分の1の 30  $\mu$ m である. この光ファイバーと回転ステージを調整用のネジにより地面水平方向に 微調整し,光ファイバーと回転ステージと白色光の中心軸を一致させた.また,回転ステ ージとその下部のレンズはそれぞれ独立して位置調整が可能なため,試料の厚さ方向 にも焦点位置を調整可能である.本研究では,試料の厚さの半分の位置に焦点を合わ せて透過測定を行った.また,溶液試料も同様に透過測定を行った.この装置の吸光 測定の正確さを検証するため,溶液試料に対する測定結果を分光光度計の結果と比 較した(図 2.9). PtOEP のトルエン溶液(4×10<sup>-5</sup> M)および Rh101 のエチレングリコール 溶液(2×10<sup>-6</sup> M)を用意し,顕微鏡下の測定では厚さがそれぞれ 300  $\mu$ m および 150  $\mu$ m のシムリングを使用した(シムリングの厚さ = 光路長).分光光度計の測定では光路 長 1 mm の石英セルを使用したため,図 2.9 等では吸光度を式(2.2)により規格化した.



図 2.10 顕微鏡下での UC 発光を測定する装置. 図 2.5 で使用したレーザー光を顕微鏡の対物 レンズに垂直入射させた. この時のレーザー光もトップハット形状である(図右下). 得られた発光 をノッチフィルターでレーザー光を除去した後に, 光ファイバーを通して分光器へと導入した.



図 2.11 顕微鏡下で測定(図 2.10 参照)した Rh101 のエチレングリコール溶液(2×10<sup>-6</sup> M, 光路 長 150 µm)の(a) 蛍光スペクトルおよび(b) 励起光強度と発光のピーク強度との関係. 式(2.3)の 通り Rh101 からの蛍光は励起光強度に比例した.

その結果, 顕微鏡下の測定では分光光度計とほぼ一致する吸光スペクトル形状および 吸光度を得た. そのため, 顕微鏡下での吸光測定の結果は補正無しでそのまま使用した.

図 2.10 の通りこの光学系にレーザー光を導入し, 試料を局所的に励起した際の発光 スペクトルを得た. レーザー光をアイリスで絞り, 試料位置で直径 50 µm のトップハット形 状に調整した. このレーザー光を先述の透過測定の光軸と一致させることで, 相対法に よるФисの算出(式(1.5)参照)が可能になった. 参照試料には文献[1]と同様に Rh101 の エチレングリコール溶液(1 × 10<sup>-6</sup> M)を使用した. 結晶試料の厚さと溶液試料の厚さが できる限り一致するように, 溶液厚さが 50, 100, 150, 200 µm の 4 種類の試料を使用し た. Rh101 のエチレングリコール溶液を 542 nm レーザー光で励起した際の蛍光スペクト ルを図 2.11 に示した. その結果, 式(2.3)の通り Rh101 からの蛍光は励起光強度に比例 したため, この装置でФис の決定(式(1.5)参照)が可能なことを示せた.

## <u>蛍光寿命の測定</u>:

蛍光寿命の測定は,時間相関単一光子計数法(TC-SPC)のセットアップを使用した.
フェムト秒レーザー光(光源:Tsunami, Spectra Physics;波長:405 nm,周波数:8 MHz)
で試料を励起し,モニター波長を 455 nm に設定し,モノクロメーター(SP-2150i,
Princeton)に取り付けられた光電子増倍管(R3809U-50,浜松ホトニクス)で蛍光を検出した.

## <u>粉末X線構造解析</u>:

52

粉末 X 線構造解析 (PXRD) は室温にて X 線回折装置 (SmartLab, リガク) で測定された. 剃刀で細かく粉砕された試料を 2 枚のマイラーフィルムに挟み込み, 120 rpm で回転した試料に対し Cu K<sub>a</sub>の特性 X 線 (波長 $\lambda$  = 1.5418 Å)を照射した. この測定では, 試料に対する X 線の入射角  $\theta$ を変化させ, Bragg の回折条件 (式(2.7)) から結晶面間距離 dを求める. 2 $\theta$ 角度は 0.01°刻みで 0.3°/分のスキャン速度で測定した.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
 (nは自然数) (2.7)

#### 単結晶 X 線構造解析:

単結晶 X 線構造解析 (SXRD) は X 線回折装置 (XtaLAB Synergy-DW, リガク;東 京工業大学オープンファシリティセンター) で測定した. 試料をメスで約 100 μm の サイズの単結晶ドメインを切り出し, 93 K (試料に液体窒素由来の冷却ガスを噴射) で Cu K<sub>α</sub>の特性 X 線の照射により測定された. 構造解析には SHELXT 2018/2<sup>[5]</sup>を使用し, その後の構造精密化には SHELXL 2017/1<sup>[6]</sup>を使用した.

#### 有機溶媒の粘度計測:

有機溶媒の粘度計測はコーンプレート式粘度計(DV2T, Brookfield)で, 25 °C に温度保持して行った.

#### 2.2.4 量子化学計算

本研究では,量子化学計算ソフトウェアである Gaussian 16C を用いて,分子の $S_0$ , $S_1$ , T<sub>1</sub>の最安定状態のエネルギーの DFT 計算を行った.これら $S_1$ および T<sub>1</sub>と $S_0$ のエネル ギー差をそれぞれ励起一重項エネルギー $E_s$ および励起三重項エネルギー $E_T$ とした.

計算にあたり, 基底関数は 6-31G++(d,p)を使用した. これは, 最も頻繁に用いられる "6-31G"に, "++(d,p)"を組み合わせた関数である. "6-31G"は, ガウス関数を内殻軌道 に 6 個, 原子価軌道に 3 個と 1 個を重ね合わせて表現することを意味し, "++(d,p)"は 全ての原子に, 電荷の偏りを表現する分極関数と, 電荷の広がりを表現する分散関数を 加えることを意味する<sup>[7]</sup>. 今回は励起状態を計算するため, 分散関数を使用することが 重要である<sup>[7]</sup>.

また,シュレディンガー方程式の近似的な解を計算するために使用する汎関数は, B3LYP とωB97XD を比較検討した. B3LYP は実験値に比較的近い計算結果が得られ るため汎用的に使用されているが,一方で分散力の扱いに欠点が指摘されている<sup>[7]</sup>. そ のため,比較的最近(2008 年)に開発されたωB97XD でも計算を行った. S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> の 最安定状態のエネルギーを計算するためのガウシアンのコマンドを以下に示す.

- S<sub>0</sub>: #p opt freq rwb97xd/6-31++g(d,p) nosymm geom=connectivity 0 1
- S<sub>1</sub>: #p opt freq td=singlets rwb97xd/6-31++g(d,p) nosymm geom=connectivity 0 1
- T<sub>1</sub>: #p opt freq uwb97xd/6-31++g(d,p) nosymm geom=connectivity 0 3

ここで「#p」は計算結果を詳細に出力する.「opt freq」は構造最適化を行う. 「wb97xd/6-31++g(d,p)」は汎関数および基底関数であり,その先頭に付記された「r」お よび「u」はそれぞれ閉殻スピンおよび開殻スピンを表す.  $\omega$ B97XD ではなくB3LYPを使 用する場合は「B3LYP/6-31++g(d,p)」とした.「nosymm」は初期構造の対称性(点対称 や面対称等)を無視する.「geom=connectivity」は原子同士の結合の種類(一重結合や 二重結合等)を明示的に指定する. コマンドの末尾の「01」および「03」はそれぞれ電荷 が 0 で一重項状態と三重項状態を表している. S1 の計算で使用した「td=singlets」は, TD-DFT 計算(励起状態の計算に用いる通常のモデル<sup>[7]</sup>)で励起一重項状態を計算す る. なお,文献[7]にT1の計算は"Triplets オプションを閉殻一重項基底状態に適用する" とあるため, TD-DFT 計算ではなく上記のコマンドを使用した.

図 2.12 に、UC で発光分子として代表的に用いられる DPA の  $E_s \ge E_T$ の計算結果と 文献値(実験値)<sup>[8]</sup>を示した. B3LYP  $\ge \omega$ B97XD の両方とも実験値に近い結果が得られ たが、先述の B3LYP の問題点を考慮し本研究では $\omega$ B97XD を使用することにした.



図 2.12 DPA の E<sub>T</sub>と E<sub>s</sub>の文献値(実験値)<sup>[8]</sup>と計算値の比較. 量子化学計算の基底関数は 6-31G++(d,p), 汎関数は B3LYP とωB97XD を使用した.

# 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 分子の探索と生成条件の最適化

図 2.13(a)および表 2.3 に,発光分子の蛍光スペクトルおよびΦ<sub>FL</sub>を示した. #5 はΦ<sub>FL</sub> が高いが, PtOEP の光吸収(極大値が 530–540 nm;図 2.9(a)参照)と発光スペクトルの 重なりが大きいことや,発光がより短波長(より高エネルギー)であるほど応用の用途が 広がること等から,本研究の用途にはやや適していない.一方で#1(ANNP)や#2 の発 光スペクトルが 530–540 nm にほぼ重なっておらず,他の分子よりも適している.

また, 図 2.9(b)にこれら発光分子と PtOEP の励起三重項エネルギー*E*<sub>T</sub> を示した. ここで, PtOEP および DPA の値は量子化学計算により算出され, #1-5 は実験値(出光興産 提供)を用いた. この結果から, DPA と ANNP と#2 が PtOEP からの三重項励起エネル



図 2.13 探索した分子の(a)固体粉末の発光スペクトルおよび(b) $E_{T}$ . (a) カンタウルス QY で測定 された発光スペクトル(励起波長:380 nm). (b) 量子化学計算により計算された PtOEP と DPA の  $E_T$ および出光興産より提供された#1-5 の  $E_T$ の実験値の比較.

表 2.3 発光分子の蛍光量子収率ΦFL.

	DPA	#1 (ANNP)	#2	#3	#4	#5
$\Phi_{\mathrm{FL}}$ [%]	56	53	72	45	20	79

表 2.4 ANNP と PtOEP の UC 結晶作製に使用した良溶媒と貧溶媒の組み合わせに対する顕微 鏡写真とその UC 発光強度と作製条件. $\eta$ は動粘度.ここで UC 発光強度とラマン散乱光 (565–585 nm)の強度比が 100 以上の場合「強い UC」, 10 程度の場合「弱い UC」, 1 程度の場 合「ほぼ UC せず」とした.体積比は良溶媒:貧溶媒とした. $c_{emi, sat}$ と $c_{sen, sat}$ はそれぞれ混合溶媒 における発光分子と増感分子の飽和濃度とした.

貧溶媒	エタノール $\eta = 1.2$	ブタノール $\eta = 3$	アセトニトリル	ヘキサン
良溶媒	H <sub>3</sub> C <sup>OH</sup> mPa·s	H <sub>3</sub> C OH mPa·s	H₃C <b>—</b> ≡N	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
トルエン	強いUC	ほぼUCせず	ほぼUCせず	ほぼUCせず
CTCH3	500 µm	2 C	link	
$\eta = 0.59 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	KAR	100 um		
			600 μm	500 µm
	体植比 = 1:3	体有比=1:2	体楨比 = 1:2	体楨比= 1:2
	$C_{\rm emi,  sat} = 8.1 \times 10^{-5}  {\rm M}$	$C_{\text{emi, sat}} = 3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$		
	$C_{\text{sen, sat}} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ IVI}$	$C_{\text{sen, sat}} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ IVI}$		
エチル	パー0.97 mPa·s	们—2.5 IIIFa·s		
ベンゼン	1911年1			
CH <sub>3</sub>	500 µm	500 um		
$\eta = 0.67 \text{ mPa} \cdot \text{s}$				
1	144 但LG=1:2	14~1貝LG=1:2 c = 2.9 × 10 <sup>-3</sup> M		
	$c_{emi, sat} = 7.9 \times 10^{-5} M$	$c_{emi, sat} = 2.3 \times 10^{-4} M$		
	$n = 0.96 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	$n = 2.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$		
オクチル	弱いUC	引 弱いUC		
ベンゼン				
	A.RT.	and to		
	500 um	500 THM		
CH3				
	144 但LG=1:1	$14 \sqrt{10^{-3}}$ M		
$\eta$ = 2.4 mPa·s	$c_{emi, sat} = 1.0 \times 10^{-4} M$	$c_{emi, sat} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ M}$		
	$n = 2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	$n = 2.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$		
クロロ	ほぼいいせず			
ホルム				
H	500 μm			
Cr Cī	休待比-1.2			
	$C_{\text{omi sat}} = 8.9 \times 10^{-4} \text{ M}$			
	$c_{\rm sen, sat} = 1.7 \times 10^{-4}  {\rm M}$			

ギー移動の効率が高いと予想できる.これら発光分子と PtOEP を組み合わせた結晶試料を作製した結果, ANNP と PtOEP の組み合わせが最も UC 発光強度が高かった.

表 2.4 に, ANNP と PtOEP の UC 結晶作製のために試行した溶媒の組み合わせとその結果を示した.  $C^*_{liquid}$ (式 1.19)は様々な条件を試行し,発光分子の  $C^*_{liquid}$ は 6, 増感分子の  $C^*_{liquid}$ は 1.5 とした. 板状の結晶からは UC 発光が得られた一方で,棒状の結晶には増感分子の固溶濃度が低く, UC 発光がほとんど得られなかった. この中でも特にUC 発光強度が高い組み合わせであった,良溶媒にトルエンを,貧溶媒にエタノールを



図 2.14 得られた結晶試料の外観. (a) DPA と PtOEP を組み合わせて作製された試料の顕微鏡 像. (b,c) ANNP と PtOEP を組み合わせて作製された UC 結晶の(b) 顕微鏡像および(c) 写真.

選択した. 板状の結晶が得られた条件では, いずれも増感分子の飽和濃度 csen, sat は 1 × 10<sup>-4</sup> M 程度であり, 化学ポテンシャルµが同程度である. これら結晶試料で UC 発光 強度に差が生じたのは溶液粘度が原因と考えられる. エタノールにトルエンもしくはエチ ルベンゼンを組み合わせた溶液は他条件より低粘度なことで, 成長中の結晶に増感分子が衝突する頻度が多く, そのため増感分子が多く固溶したと考えた. DPA も ANNP と 同じ溶媒の組み合わせ (トルエンとエタノール)で試料作製を行った. その結果, 図 2.14(a,b)の通り, いずれもミリメートルスケールの板状の結晶が得られた. 特に発光分子 が ANNP の場合, PtOEP の色(ピンク)の結晶が得られた(2.14(c)).

図 2.15 に, ANNP + PtOEP の結晶のエネルギーダイヤグラムを示した. PtOEP は緑色 光を吸収(ピーク波長は 538.5 nm; 542 nm レーザー光で励起)し,項間交差(ISC)を経 て三重項励起子を生成する.なお, PtOEP の ISC の量子効率Φ<sub>ISC</sub> は約 100 %である<sup>[9]</sup>. その三重項励起子が ANNP の結晶中を拡散し, TTA を経て UC 発光する.



図 2.15 ANNP + PtOEP の結晶の UC のエネルギーダイヤグラム.

#### 2.3.2 固溶体の形成の実証

得られた結晶試料(図 2.14)と増感分子の溶液試料の吸光スペクトルを図 2.16 に示した. "ANNP+PtOEPの結晶"の吸光スペクトルは, PtOEPの希薄溶液のスペクトルを 3.5 nm だけ長波長シフトしたものとほぼ一致した. このことから, ANNP の結晶中の PtOEP は、溶液中に存在する場合と同様に孤立分散したと言える. また, PtOEP は凝集により 550 nm 付近に光吸収のピークが出現する<sup>[10,11]</sup>. 本研究でも PtOEP の過飽和溶液から 凝集のピークを確認した. その凝集のピークは"ANNP + PtOEP の過飽和溶液から 2.17 の顕微鏡像にも PtOEP の凝集体(濃い赤色の固体)が観察されず, この結晶中で は PtOEP の凝集を回避に成功した. また, この吸光度から計算された結晶中の増感分子濃度は約 5 × 10<sup>-5</sup> M であり, ANNP:PtOEP = 50,000:1 (モル比)と計算された. この比 率は, 固溶体としては妥当な値である. 一方, 図 2.16 の通り"DPA + PtOEP の結晶"は, PtOEP 由来の光吸収は得られず, DPA の結晶に対する PtOEP の固溶量は極めて少な



図 2.16 結晶およびトルエン溶液中の PtOEP の吸光度. 結晶試料 (ANNP + PtOEP)の光吸収ス ペクトルは, PtOEP の希薄溶液 (6 × 10<sup>-5</sup> M) に対し約 3.5 nm 長波長シフトした. また, PtOEP の 過飽和溶液 (2 × 10<sup>-3</sup> M) では 550 nm 付近に PtOEP の凝集のピーク(図中の\*)が得られた. 一 方, DPA を使用した結晶試料は PtOEP の光吸収は得られなかった.



図 2.17 トルエンとエタノールの混合溶液中の UC 結晶 (ANNP + PtOEP;図 2.2(b)の状態)の顕 微鏡像. (a) 10 倍の対物レンズを使用. (b) 50 倍の対物レンズを使用. (a)の点線で囲んだ領域 (A-F)は(b)の A-F の写真と対応している.



図 2.18 顕微鏡下での UC 結晶 (ANNP + PtOEP) の透過スペクトルに対する, 顕微鏡ステージの 回転角度の影響.



図 2.19 発光分子と増感分子のモル比が 50,000:1のα固溶体結晶の模式図.

い. なお, この透過光は 1 枚の偏光子を通過した直線偏光の光である. 図 2.18 の通り 吸光スペクトルはステージの回転角度に影響を受けないため, 発光測定で用いるレー ザーの偏光の影響は無視できた. また, PtOEP が ANNP の結晶中でランダムな向きに 固溶したことが判明した.

図 2.19 に発光分子と増感分子のモル比が 50,000:1 のα固溶体結晶の模式図を示した. 50,000 ≅ 37<sup>3</sup> であるため、増感分子が等間隔な場合は増感分子間に発光分子が約 35 個存在することになる.

#### 2.3.3 UC 発光特性の解明

以下測定は記載のない限りいずれも空気中で行った.



図 2.20 UC 結晶および参照試料の UC 発光スペクトル(緑色光を除去するノッチフィルター使用). 542 nm レーザー光で励起し, UC 結晶から 433 nm をピークにもつ UC 発光が得られた.また, 625–675 nm の範囲を 3,000 倍に拡大した結果, 微弱な PtOEP のりん光が見られた.

表 2.5 UC 結晶および ANNP のみの結晶の  $\Phi_{FL}$ .

		18
	アニール前	アニール後
UC 結晶	38.7 %	41.7 %
ANNP のみの結晶	44.5 %	47.4 %

得られた結晶試料に対し 542 nm レーザー光(緑色光)を入射し、その発光スペクトルを得た(図 2.20). "ANNP+PtOEP の結晶"は強い UC 発光が得られ、 "DPA+PtOEP の結晶"では PtOEP がほぼ存在しないために UC 発光は得られなかった. 今後は"ANNP + PtOEP の結晶"を UC 結晶と、 "DPA + PtOEP の結晶"を参照結晶と呼ぶ.

UC 結晶はアニール処理(乾燥窒素中で4日間90℃で保持)により, UC 発光強度が 増大し, また, PtOEP からのりん光は極めて微弱なままであった. また, 表 2.5 の通り, ア ニールにより若干のΦ<sub>FL</sub>が増加した. さらに図 2.21 の通り, アニールにより粉末 X 線回



図 2.21 UC 結晶の PXRD スペクトルの, アニール前後の比較. 20角度は 0.01°刻みで 0.3°/分の スキャン速度で測定した.

折の高角側のピーク(2 $\theta$ :18–28°)の強度が増大した.これは,アニールによる短周期 の並進対称性の向上を示している.また,この結晶性の向上により,発光分子間のエネ ルギー移動の際の失活レートが減少し,その結果 UC 発光強度が増大した.また, PtOEP のりん光の強度は励起三重項状態の PtOEP の輻射失活のレートに比例するた め,この UC 結晶では PtOEP から ANNP へのエネルギー移動効率 $\Phi_{\text{TET}}$ (図 2.15 参照) が極めて高い( $\cong$  100 %)と言える.なお,結晶構造やエネルギー移動に関するより詳細 な考察は, 2.3.4 節および 2.3.5 節で行う.

アニール前後の UC 結晶を,結晶の平均厚さがほぼ一致するように各 10 個ずつ選択 し,その発光特性を調べた(表 2.6,図 2.22).アニール後の試料のΦuc の平均値は

試料番号	$\Phi_{ m UC}{}^a$	$I_{ m th}$	PtOEP のモル濃度	結晶厚さ
(アニール後)	[%]	$[mW/cm^2]$	[10 <sup>-5</sup> M]	[µm]
Al	16.4	1.9	3.5	138
A2	14.9	1.1	5.9	158
A3	14.2	2.5	3.8	102
A4	14.2	0.98	5.3	107
A5	13.8	1.8	5.2	133
A6	13.7	1.5	5.9	112
A7	12.9	0.77	4.1	135
A8	12.2	4.7	4.5	130
A9	11.4	1.5	7.7	120
A10	10.8	4.7	4.2	183
平均值	13.4	2.1	$5.0^{b}$	132

表 2.6 UC 結晶の試料ごとの特性. 試料番号 A1-10 はアニール後, B1-10 アニール前の試料.

試料番号	$\Phi_{ m UC}{}^a$	$I_{ m th}$	PtOEP のモル濃度	結晶厚さ
(アニール前)	[%]	[mW/cm <sup>2</sup> ]	[10 <sup>-5</sup> M]	[µm]
B1	6.2	353	5.6	162
B2	6.0	226	6.0	122
B3	5.7	460	4.4	197
B4	5.2	722	3.4	117
B5	4.8	742	8.6	56.5
B6	4.6	282	7.2	96.7
B7	4.5	357	4.7	70.3
B8	4.2	1020	3.6	56.5
В9	3.5	266	4.3	188
B10	3.4	405	3.4	233
平均值	4.8	483	5.1 <sup>b</sup>	130

a 最大 50 %.

b この濃度から計算される発光分子と増感分子のモル比は約48,000:1.

13.4 %,最大値は 16.4 %と、これまでの固体 UC 試料に比べて非常に高い値が得られた.また、アニール前のΦuc の平均値は 4.8 %であり、アニールによる結晶性の向上はΦucの増大に大きく寄与した.また、アニール後の試料のItaがアニール前に比べて2オーダー小さいため、アニール後の試料のΦucのプロットはアニール前の試料に比べて低い励起光強度で急激に立ち上がり、試料のΦucの最大値に達した(図 1.8(c)参照).また、図 2.23、2.24 に全ての試料の測定結果を示した.なお、これらのItaは文献[12]の理論曲線(本論文の式(1.6))へのフィッティングで得られた.測定の際、励起光強度は低い値から高い値へと変化させ、その後試料の劣化の有無を評価するために再測定を2 点(図中の塗りつぶされた点)行った.もし劣化がある場合には「劣化による発光強度の低下」と「UC発光強度が励起光強度の2乗から1乗に推移すること」の区別がつかない.それが原因でItaを実際より低く見積もる可能性が高いため、劣化が無いことを示すのは重要であるが、その報告例は少ない.本研究ではアニール後の試料に劣化は無い、 ー方のアニール前は試料#B7-10(図 2.24)に劣化の可能性がある強度低下が見られたが、他の試料のデータのばらつきとの比較から、これらは誤差の範囲内であると判断した.



図 2.22 542 nm レーザー光で励起した UC 結晶の(a)  $\Phi_{UC}$  および(b) UC 発光強度の励起光強度 依存性. (a) アニール前後の各結晶の 10 個 (表 2.5)の $\Phi_{UC}$ の励起光強度依存性. (b) 表 2.5 の #A7 と#B2 の UC 発光強度の励起光強度依存性および  $I_{th}$ . 測定の際, 励起光強度は低強度か ら高強度になるように測定し(図中の〇と〇), その後, 試料の劣化の影響が無いことを確認する ために再測定を行った(図中の●と■). これらは式(1.8)および式(1.6)の理論曲線<sup>[12]</sup>でフィッティ ングし,  $I_{th}$ を決定した.



図 2.23 表 2.6 の#A1-10(アニール後の UC 結晶)の UC 発光強度の励起光強度依存性. *I*<sub>th</sub>(図 中の点線)は式(1.16)の理論曲線<sup>[12]</sup>へのフィッティング(図中の赤線)で決定した. 測定はいずれ も低励起光強度から順に測定し(図中の○), その後 2 点の再測定(図中の●)により劣化の有無 を評価した.



図 2.24 表 2.6 の#B1-10(アニール前の UC 結晶)の UC 発光強度の励起光強度依存性. *I*<sub>th</sub>(図中の点線)は式(1.16)の理論曲線<sup>[12]</sup>へのフィッティング(図中の赤線)で決定した. 測定はいずれも低励起光強度から順に測定し(図中の□), その後 2 点の再測定(図中の■)により劣化の有無を評価した.

続いて、ソーラーシミュレーターを使用して  $I_{th}$  の算出を行った(図 2.25). 最初に、 ANNP の粉末(材料そのまま)約3 mg に対し模擬太陽光( $\lambda > 510$  nm)を照射し、ダウン コンバージョン蛍光が無いことを確かめ、その後 UC 結晶約3 mg に対して測定を行った (図 2.25 の挿入図). 異なるバッチに対して測定を行った結果、 $I_{th}$ は 0.175のおよび 0.216のと、10を大きく下回る結果となった(図 2.25). 10照射下でこのプロットの傾きは 1.21 と、ほとんど傾きが1の領域に差し掛かっている. 式(1.7)を用いて、図 2.25 の縦軸



図 2.25 模擬太陽光( $\lambda > 510 \text{ nm}$ )で励起した UC 結晶の UC 発光強度の励起光強度依存性. 挿入図は 10照射下の UC 結晶および ANNP の材料粉末の発光スペクトル. ロングパスフィルタ ーで紫外光を除去したため, ANNP からのダウンコンバージョン蛍光は無い.  $I_{\text{th}}$  は式(1.16)の理 論曲線<sup>[12]</sup>へのフィッティング(図中の赤線)で決定された. 測定はいずれも低励起光強度から順 に測定し(図中の〇), その後 5 点の再測定(図中の●)により劣化の有無を評価した.



図 2.26 図 2.25 のバッチ#1 の UC 発光強度を励起光強度で除算した「規格化した UC 量子効率」.



図 2.27 UC 試料の光照射耐久性. 空気中で約 10 個の UC 結晶に 542 nm のレーザー光(20 mW/cm<sup>2</sup>  $\cong$  10 ×  $I_{th}$ )を照射し続けた. (a) t = 0 で規格化した UC 発光強度. 挿入図はノッチフィル ターで励起光を除去して撮影した. (b) 測定中の UC 発光強度および励起光強度. これらを除算 することで(a)の UC 発光強度を計算した.

を,規格化した UC 量子効率に変換した(図 2.26). すると,10照射下ではこの試料の 最大のΦuc の約8割を発揮し,励起光強度これ以上増加させてもΦuc があまり増加しな い.したがって,この試料は太陽光を集光せずとも高い性能を得られる.

UC 結晶の光照射耐久性の検証のため,約 10 個の結晶に対し *I*th の約 10 倍の強度 (20 mW/cm<sup>2</sup>)のレーザー光を 40 時間以上連続照射した (図 2.27). 図 2.27(b)は測定中 の UC 発光強度 *I*uc と励起光強度 *I*ex である. ここで,励起光強度が *I*th よりも十分高い領 域では *I*uc ∝ *I*ex であるため, *I*uc を *I*ex で除算することでレーザー光強度の変動を相殺し た. これまでの固体 UC の研究で報告された結果をはるかに上回る安定性を空気中で 示した. これは,この UC 結晶は熱力学的に安定であり,加えて,結晶はポリマーやアモ ルファス試料に比べてパッキングが密であるために酸素がほとんど透過しないことが理 由として挙げられる. この時,結晶表面の分子は酸素により劣化する可能性があるが, 結晶表面は元々三重項励起子の失活サイトであるため,この影響はほとんど無視できる.

#### 2.3.4 微視的構造の解明

図 2.16 の通り ANNP と DPA では, PtOEP の固溶した量に大きな差が生じた. これを 解明するため, ANNP と UC 結晶に対し単結晶構造解析を行い, DPA の結晶構造<sup>[13]</sup>と 比較した. 結晶構造とそのパラメーターを図 2.28 および表 2.7 に示した.

図 2.28(a)は ANNP の粉末(材料そのまま)の結晶構造であり,両端の官能基にそれぞれ 2 種類の配置が存在した.図 2.28 に橙色と水色で示した配置の存在比は 51:49,緑 色と桃色は 72:28 であった.これは官能基が動く"隙間"の存在を示している.緑色と桃



図 2.28 SXRD にて構造決定を行った(a) ANNP の材料粉末, (b) ANNP の結晶 (PtOEP 無し), (c) UC 結晶 (アニール前), (d) UC 結晶 (アニール後). ANNP の官能基にはそれぞれ 2 通りの 配置が存在し, 橙色と水色の配置の存在比は 51:49, 緑色と桃色は 72:28 であった. エタノール はピンク色で表示した. これらの結晶パラメーターは表 2.7 に記載した.

<i>x</i> = <i>n</i> = <i>n</i> =			/	
	ANNPの材料粉末	ANNP の結晶	UC 結晶	UC 結晶
	(昇華精製品)	(PtOEP 無し)	(アニール前)	(アニール後)
公子士	C40 H26	C40 H26	C40 H26	C40 H26
JJ	C40 1120	0.197 (C2 H6 O)	0.198 (C2 H6 O)	0.198 (C2 H6 O)
分子量	506.61	515.68	515.73	515.73
空間群	I2/a	I2/a	I2/a	I2/a
Ζ	8	8	8	8
a [Å]	18.9032(3)	18.8286(3)	18.8388(4)	18.8241(3)
<i>b</i> [Å]	7.4490(1)	7.4980(1)	7.4948(2)	7.5014(2)
<i>c</i> [Å]	38.5591(5)	38.7615(6)	38.7701(9)	38.7559(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	96.953(1)	96.684(1)	96.653(2)	96.531(2)
γ [°]	90	90	90	90
V[Å <sup>3</sup> ]	5389.58(13)	5435.03(14)	5437.2(2)	5437.1(2)
<i>R</i> <sub>wp</sub> [%]	3.50	4.01	4.70	4.25
CCDC #a	2109297	2109298	2109299	2109300

表 2.7 SXRD で決定した結晶のデータ. 測定温度はいずれも 93 K.

a: 結晶構造データは <u>www.ccdc.cam.ac.uk/structures</u>より閲覧可能.

色の配置は空間的な重なりが大きいため"隙間"は小さいが, 橙色と水色の箇所には大きな"隙間"が存在する. 一方, DPA の結晶にはこのような"隙間"は存在しない. ANNP はこの"隙間"の存在により, 結晶中に PtOEP が侵入した際のΔH の増分が小さいと考えられる. また, これら結晶構造に対しファンデルワールス半径の剛体球モデルでの充填率を計算した結果, ANNP は 67.8%で DPA は 68.8%と, ANNP の方が若干低かった.

再結晶法により作製した結晶試料は、材料そのままの結晶に比べて単位格子の体積 V が約 45 Å<sup>3</sup> 増加した.これら結晶はいずれも結晶構造がほぼ同一のまま、結晶の"隙 間"に ANNP5 個に対してエタノールが 1 個の割合で侵入した(約 2 wt%).なお、結晶 中の PtOEP は確認できなかった. X 線による構造解析が結晶の並進対称性に由来する 回 折 光 の 干 渉を測定する 手 法 であるため、ごく少 量しか存在しない PtOEP (ANNP:PtOEP  $\cong$  50,000:1)は解析結果に現れないのは妥当である.結晶中の PtOEP の 配置を証明する方法は無いが、PtOEP もエタノールと同様に結晶の"隙間"の位置に侵 入したと推測した. PtOEP の侵入による ANNP の結晶構造の変化が微小なことは、 PtOEP が ANNP の結晶相に固溶した一つの証拠である.

結晶中のエタノールが試料の熱的特性に与える影響を調べるため, TG-DTA の計測 を行った. 図 2.29 の通り,約 125 ℃ から重量減少が開始し,融点直下で重量減少が終



図 2.29 UC 結晶の(a) アニール後および(b) アニール前の TGA の結果. 乾燥窒素を 400 sccm で流し続けた状態で, 2 °C/分で昇温し, 240 °C で 10 分間保持した. アニールの有無に関わらず, 1 回目の加熱で重量が約 2.1 wt%減少し, 2 回目の加熱では単調な重量減少(試料の昇華 もしくはベースラインの傾き)が得られた. 1 回目の加熱では結晶中のエタノールが脱離しており, この量は SXRD の結果ともほぼ一致した.

了した. 試料を再度加熱した際には1回目のような重量減少が無いことから, これはエタ ノールの脱離による重量減少と言える. この測定で得られた結晶中のエタノールの割合 は約2wt%であり, アニール処理(乾燥窒素中で90℃で4日間)によってエタノールが 脱離しないこともX線解析の結果とも一致した. これら結果から, UC 結晶は 100℃程 度の耐熱性を有することが判明した.

#### 2.3.5 分子間エネルギー移動に関する議論

図 2.30 に, アニール前後の UC 結晶の UC 発光寿命  $\tau_{UC}$ (式(2.6)より励起三重項寿命  $\tau_{T} = 2 \times \tau_{UC}$ )の測定結果を示す.アニールによる結晶性の向上により $\tau_{T}$ が 10 倍以上に 向上した.ここで,以下の式(2.8)<sup>[15]</sup>および式(2.9), (2.10)<sup>[16,17]</sup>を用いて三重項励起子の 拡散係数  $D_{T}$ および拡散長  $L_{T}$ を計算した.

$$D_{\rm T} = \frac{1}{\alpha \Phi_{\rm TET} 8\pi a_0 I_{\rm th} \tau_T^2} \tag{2.8}$$

ここで $\alpha$ は増感分子のモル吸光係数,  $a_0$ は発光分子間の距離である.  $\alpha$ は吸光度の測定により  $3.5 \times 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>,  $\Phi_{\text{TET}}$  は増感分子のりん光強度が極めて小さいため 1 と仮定(これまでの論文ではりん光の有無に関わらず 1 と仮定された<sup>[14]</sup>)し,  $a_0$  は図 2.31 の通り発光分子間の距離が 1 番目と 2 番目に小さい値の平均値である 8.14 Å とし,  $I_{\text{th}}$  は平均値である 2.1 mW/cm<sup>2</sup>,  $\tau_{\text{T}}$  は図 2.30 より 5.1 ms である.  $L_{\text{T}}$  は式(2.9)で与えられる<sup>[16,17]</sup>.

 $L_{\rm T} = \sqrt{2ZD_{\rm T}\tau_{\rm T}} \tag{2.9}$ 

ここで Z は三重項励起子の拡散の次元 (Z = 1, 2, 3 のいずれか)である.本研究では Z = 3, すなわち 3 次元拡散を仮定した.また,  $L_T$ とは別の定義で



図 2.30 UC 結晶の UC 発光寿命の測定. 約 10 個の結晶に対し, 540 nm のパルスレーザー光を 照射し, 455 nm の発光をモニターした.
$$L_{\rm T}' = \sqrt{Z D_{\rm T} \tau_{\rm T}} \tag{2.10}$$

が使用される場合もある<sup>[16,17]</sup>. アニール後の UC 結晶の  $L_T(L_T)$ は 1.68(1.19) µm であった. この結果と従来報告の固体 UC 試料の値を表 2.8 にまとめた. UC 結晶の  $L_T$  は, MOF のナノ粒子 (水中の懸濁液中で測定)の結果<sup>[18]</sup>を除き, 従来報告よりも 2 オーダー大きい値を記録した. なお, この MOF のナノ結晶の直径は約 55 nm であり, 報告された $L_T$ (~1.6 µm)よりもはるかに短い<sup>[18]</sup>. 本研究では図 2.10 より,  $L_T$  をはるかに上回る単結晶ドメインサイズを有しており, 結晶粒界による失活の影響が極めて小さい. また,  $L_T$  ( $L_T$ )を半径とする球の中に PtOEP は約 1.25 × 10<sup>6</sup>(4.43 × 10<sup>5</sup>) 個も存在しており, α固 溶相を利用したことによる増感分子濃度の低さは問題にならない. この一連の結果から, 効率的な UC には高い結晶性と大きな単結晶ドメインが有効であることを実証できた.



図 2.31 UC 結晶中の ANNP 間の距離 *a*<sub>0</sub>. *a*<sub>0</sub>は, ANNP の発光部位であるアントラセンの中心間 の距離の平均値とした.

<u>我 2.0</u> 平前7140a			◇→里·瓦加起]		$C > V \subset C$
発光分子	$D_{\mathrm{T}}  \mathrm{[cm^2/s]}$	$\tau_{\rm T}  [{\rm ms}]$	$L_D$ の定義	Ζ	<i>L</i> <sub>T</sub> [nm]
ANNP	$0.22 \times 10^{-7}$	5 1	$\sqrt{2ZD_{\mathrm{T}}\tau_{\mathrm{T}}}$	2	1680
(本研究)	9.22 × 10 *	5.1	$\sqrt{ZD_{\mathrm{T}} au_{\mathrm{T}}}$	3	1190
MOF <sup>[18]</sup>	$7.7 \times 10^{-6}$	3.2	$\sqrt{ZD_{\mathrm{T}} au_{\mathrm{T}}}$	1	1600 <sup><i>a</i></sup>
DPA <sup>[14]</sup>	$6.43 \times 10^{-10}$	0.36	$\sqrt{ZD_{\mathrm{T}} au_{\mathrm{T}}}$	1	4.9
Anthracene <sup>[14]</sup>	$1.67 \times 10^{-7}$	0.15	$\sqrt{ZD_{\mathrm{T}} au_{\mathrm{T}}}$	1	50
BFA-Ph (ガラス) <sup>[19]</sup>	$2.13 \times 10^{-9}$	1.374	$\sqrt{2ZD_{\mathrm{T}}\tau_{\mathrm{T}}}$	3	41.9
DPA (ガラス) <sup>[20]</sup>	$2.2 \times 10^{-9}$	1.0	$\sqrt{ZD_{\mathrm{T}}\tau_{\mathrm{T}}}$	3	25.8

表28 本研究および先行研究(固体 UC 試料)の三重項励起子の拡散について、

a: この拡散長は,単結晶ドメインサイズ (~55 nm)よりもはるかに大きい.



図 2.32 ANNP から PtOEP への BET の検討. (a) UC 結晶中の S<sub>1</sub>の ANNP が失活する過程は 輻射失活(レート: k<sub>1A(rad</sub>)と無輻射失活(レート: k<sub>1A(nonrad</sub>)と BET(レート: k<sub>1A(rad</sub>))の 3 通りである. 一方で, PtOEP が存在しない場合には BET は発生しない. (b) UC 結晶および ANNP の結晶の 蛍光寿命. 405 nm のパルスレーザー光で励起し, 455 nm の発光をモニターした.

発光分子から増感分子への逆エネルギー移動(BET,図1.20)に関しても議論を行った.文献[21]では、急速乾燥にて増感分子と発光分子を1:1000で混合した試料でBETの量子効率 $\Phi_{BET}$ が約40%と非常に高く、これが $\Phi_{UC}$ を低下させた.本研究のUC結晶のBETの影響を明らかにするため、PtOEPを含まないANNPの結晶とUC結晶の蛍光寿命  $\pi_A$ を比較した(図2.32および式(2.11)).405 nm レーザー光により励起一重項状態となったANNPは、基底状態に遷移する際に発光を伴う過程(レート: $k_{1A(rad)}$ )と伴わない過程(レート: $k_{1A(rad)}$ )が存在する.また、増感分子が含まれる場合は増感分子へのエネルギー移動(レート: $k_{1A(BET)}$ )が存在する(図2.32(a)).PtOEPを含まないANNPの結晶とUC結晶の $\pi_A$ は両者共に二重指数関数(式(2.11))であり、 $\tau_{fast} と \tau_{slow}$ は、PtOEPを含まないANNPの結晶で2.45および7.18 ns、UC結晶で2.50および7.04 nsであった.これら $\tau$ がほぼ同一であることは、BETによる影響が無視できるほど小さいことを示している.この原因は、UC結晶中の増感分子濃度が低いためである.

$$\tau_{1A} = C_{\text{fast}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + C_{\text{slow}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{slow}}\right)$$
(2.11)

また,得られたΦ<sub>UC</sub>とΦ<sub>FL</sub>と式(1.4)を用いて,Φ<sub>UC</sub>の制限要因となるUCの過程を検討 した(表 2.9). 先述の通り PtOEP のΦ<sub>ISC</sub> は約 100 %であり<sup>[9]</sup>,Φ<sub>TET</sub> は 100 %<sup>[14]</sup>とみなし た.式(1.4)にこれら値を代入し,三重項–三重項消滅の量子効率Φ<sub>TTA</sub> は 39.1 %(最大

Φ <sub>UC</sub> [%]	Φ <sub>ISC</sub> [%]	Φ <sub>TET</sub> [%]	Φ <sub>TTA</sub> [%]	$\Phi_{ m FL}$ [%]
(最大 50 %)			(最大 50 %)	
16.3	~100	~100	39.1	41.7

表 2.9 UC 結晶の, UC 過程における量子効率.

第2章 フォトン・アップコンバージョンを行う固溶体結晶系の創出

50%;最大100%に規格化すると78.2%)と計算された.このことから,結晶性が高いために生成した三重項励起子は非常に高い量子効率でTTAを発生させたことが判明した. 一方,TTAで生成した励起一重項状態のANNPがUC光を発する割合(= 蛍光量子収率 $\Phi_{FL}$ )は41.7%であり,これが $\Phi_{UC}$ を制限した.

### 2.4 本章の結論

本章では,熱力学的に安定な固溶相を利用することで,「増感分子の凝集の回避する こと」と「高い結晶性」を両立し,以下の知見・成果を得た.

- 溶液からの結晶析出により、ミリメートルスケールの固溶体 UC 結晶を実現した.
- 固溶相の利用により、クーロン相互作用などの特別な分子間力を使用することなく、
   発光分子結晶中で増感分子の凝集を回避した.
- 発光分子への嵩高い官能基の付加により、発光分子結晶中への増感分子の固溶 が有意な濃度で可能となることを見出した。
- 空気中で、Φ<sub>UC</sub>が16%、*I*<sub>th</sub>が自然太陽光強度の約5分の1、連続光照射に対し少なくとも40時間以上の安定性、という固体 UC 試料として前例のない高い性能を実現した.
- 大きな単結晶ドメインにより三重項励起子の無輻射失活レートが低く、従来試料より もはるかに長い三重項寿命と拡散長(それぞれ 5.1 ms と 1.68 µm)を得た、
- 発光分子と増感分子の比率は 50,000:1 と従来の固体 UC 試料よりも増感分子濃度 が低いことで,発光分子から増感分子への逆エネルギー移動(BET)の影響は無視 できるほど微小であった.

# 第2章の参考文献

- [1] K. Kamada et al., *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 83.
- [2] C. Würth et al., Appl. Spectroscop., 2010, 64, 733.
- [3] Y. Fujiwara et al., J. Org. Chem., 2013, 78, 2206.
- [4] Y. Zhou et al., ACS Energy Lett., 2020, 5, 2322.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **A71**, 3.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **C71**, 3.

- [7] J. B. Foresman and A. Frisch 著, 川内進 訳, 電子構造論による化学の探求 第3 版, Gaussian, Inc., 2015.
- [8] J. Brinen et al., Chem. Phys. Lett., 1968, 2, 671.
- [9] A. Monguzzi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4322.
- [10] X. F. Zhang et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 6726.
- [11] J. Kalinowski et al., J. Chem. Phys., 2005, 122, 154710.
- [12] Y. Murakami et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 18268.
- [13] J. M. Adams et al., Acta Crystallogr., 1979, B35, 679.
- [14] K. Narushima et al., *Nanoscale*, 2017, 9, 10653.
- [15] A. Monguzzi et al., *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 195112.
- [16] O. V. Mikhnenko et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1867.
- [17] X Li et al., Chem. Commun., 2017, 53, 4429.
- [18] J. Park et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, **140**, 5493.
- [19] S. Raišys et al., J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 3764.
- [20] S. Raišys et al., ACS Appl. Mater., 2016, 8, 15732.
- [21] T. Ogawa et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8788.

# 第3章

# 複数種増感分子の固溶による 光吸収波長帯の拡大

# 3.1 本章の序論

第2章の固溶体 UC 結晶の概念を拡張すると, いとも簡単に複数種の増感分子の混合が可能なことに気が付いた.本章では, 2章で創出した固溶体 UC 結晶のさらなる性能向上のため,発光分子の結晶への複数種の増感分子の同時固溶を行った. 1.3.5 項の通り,太陽光のような白色光を UC する場合,「複数種の増感分子の同時使用による光吸収波長帯の拡大」が有効であると言われてきたが,これまで実験的に示されることは少なく<sup>[1]</sup>, UC 結晶に関しては初めての試みとなる.本章では,まず増感分子の種類に対する依存性および増感分子濃度の影響を明らかにした後,複数種の増感分子が固溶した UC 結晶の UC 発光特性に関して述べられる.

### 3.2 研究方法

3.2.1 試薬

発光分子および有機溶媒は2章と同様に ANNP およびトルエンとエタノールを使用した. 増感分子は PtOEP に加え,図 3.1 に示したポルフィリン錯体 MOEP および MTPP (M = Pt, Pd, Co, Ni, Cu, Zn) と PdPh<sub>4</sub>TBP を使用した. これらの購入元や純度を表 3.1 に示した. これら増感分子はいずれもトルエンに溶解させた後,不純物の除去のため細孔 径 200 nm の PTFE フィルター (SLLGX13NL, Merck Millipore) でろ過を行った.



図 3.1 使用した増感分子の構造. (a) MOEP. (b) MTPP. (c) PdPh<sub>4</sub>TBP. M は金属元素(Pt, Pd, Co, Ni, Cu, Zn)を表す.

第3章 複数種増感分子の導入による光吸収波長帯の拡大

M =	Pt	Pd	Co	Ni	Cu	Zn
MOEP	Aldrich 95 %	Aldrich 85 %	Aldrich	Aldrich 97 %	Aldrich ~95 %	Aldrich 97 %
MTPP	Frontier Scientific 95 %		TCI > 80 %	Combi-Blocks > 95 %	Aldrich	Aldrich
PdPh <sub>4</sub> TBP		Frontier Scientific	_	_	_	

表 3.1 使用した増感分子の購入元および純度. M は金属元素を表す.

#### 3.2.2 試料作製方法

2.2.2 節と同様に, 溶液からの結晶析出によって固溶体 UC 結晶を空気中で作製した. 増感分子と発光分子を溶解させたトルエン(80 °C)に 3 倍の体積のエタノール(80 °C) を加えた.本章では, トルエン中に増感分子を複数種同時に溶解した.この溶液を入れ たバイアル瓶の口を固く閉ざし, 24 ± 2 °C の暗所で約 2–3 日静置した.その後, バイア ル瓶の底部に析出した結晶をパスツールピペットで吸い出し, 8 °C のトルエンと共に吸 引ろ過を行った.その後, 30 分間の真空乾燥の後, 乾燥窒素中で 4 日間 90 °C の加熱 アニール処理を行った.

#### 3.2.3 試料の特性評価

2.2.3 節と同様の方法で、「吸光度および飽和濃度の測定」、「レーザー光を使用した UC 発光の測定」、「ソーラーシミュレーターを使用した UC 発光の測定」、「結晶試料に 対する光学測定」を空気中で行った.

溶液の吸光度測定では、石英セルの(光路長 1 mm)に溶液試料を入れ、紫外-可視-近赤外分光光度計(UV-3600,島津製作所)を使用した.複数種類の増感分子が混在 した溶液試料の光吸収スペクトルは、1種類の増感分子の光吸収スペクトルの単純な重 ね合わせになることを確認した.

飽和溶液の作製方法を以下に示す.まず溶媒に過剰量の溶質を加え 30 分間超音波 分散し,溶質の沈殿した溶液を作製した.その後,過飽和状態の解除のため一晩室温 で静置し,溶け残った溶質を除去のため,試料を遠心分離(21,500 G, 15 分)した.この 試料の上澄み液を飽和溶液とした. 第3章 複数種増感分子の導入による光吸収波長帯の拡大

レーザー光を使用した UC 発光の測定では, 図 2.5 と同様にトップハット形状の 542nm レーザー光を使用した. ソーラーシミュレーターを使用した UC 発光の測定も, 図 2.7 と 同様に, 510 nm のロングパスフィルターを通過した模擬太陽光を使用した.

結晶試料に対する光学測定では, ANNP に複数種の増感分子を固溶した場合でも図 2.14 と同様な板状結晶が得られたため, 図 2.8 の装置を使用した.

#### 3.2.4 量子化学計算

2.2.4 節と同様に,量子化学計算を行った.ソフトウェアは Gaussian 16C を使用し,分子の S<sub>0</sub>, T<sub>1</sub>の最安定状態のエネルギーを計算した. T<sub>1</sub> と S<sub>0</sub>のエネルギー差を励起三 重項エネルギー $E_T$ とした.計算の初期構造を統一するため,まず PtOEP および PtTPP の再安定状態を計算した.その後,得られた構造の中心金属のみを変更して MOEP と MTPP の計算を行った.PdPh<sub>4</sub>TBP の計算の初期構造は,PtTPP にベンゼン環を 4 個 付加した構造とした.励起状態を計算するため, 2.2.4 節と同様に汎関数を $\omega$ B97XD と し,基底関数を 6-31G++(d,p))とした.

## 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 増感分子種類への依存性

図 3.2 におよび表 3.2 に,使用した増感分子のトルエン溶液の光吸収スペクトルおよび飽和濃度 C<sub>sat</sub>を示した.これら増感分子の混合により 490-650 nm の範囲まで光吸収



図 3.2 使用した増感分子のトルエン溶液の光吸収スペクトル. 溶液濃度は PdPh<sub>4</sub>TBP のみ 2 ×  $10^{-5}$  M , それ以外は  $6 \times 10^{-5}$  M. 光路長はいずれも 1 mm.

表 3.2 使用した増感分子の,トルエンとエタノールの混合溶液(体積比 1:3)の飽和濃度 Cliquid,sat. (単位:10<sup>-5</sup> M)

"M"=	Pt	Pd	Co	Ni	Cu	Zn
"M"OEP	7.34	5.25	2.09	7.11	1.56	7.76
"M"TPP	7.06		2.41	1.37	6.19	18.4
PdPh <sub>4</sub> TBP		9.96				

波長帯の拡大が期待できる. 最初に増感分子 1 種類と ANNP を組み合わせた固溶体 結晶を作製した. トルエンとエタノールの混合溶液(体積比 1:3)中の増感分子の規格化 濃度 C<sup>\*</sup>liquid</sup>(式(1.16)参照)はいずれも 1.5 とした. 図 3.3 に試料の写真および発光スペ クトルを,表 3.3 に結晶試料中の発光分子と増感分子のモル比を示した. 図 3.3(a)は PtOEP と PtTPP と PdOEP を使用した UC 結晶に 542 nm レーザー光(0.3 W/cm<sup>2</sup>)で励 起した際の発光スペクトルであり,強い UC 発光が得られ,りん光は無かった. 一方, Cu や Zn のポルフィリン錯体を使用した UC 結晶の場合は,先ほどと同程度の発光を得る ためには 10 倍の励起光強度(3 W/cm<sup>2</sup>)が必要であり,また,強いりん光を発する試料も 存在した(図 3.3(b)). Co や Ni のポルフィリン錯体を使用した場合は,10 W/cm<sup>2</sup> で励起 しても UC 発光は得られなかった(図 3.3(c)). PdPh4TBP は 633 nm レーザー光(1 W/cm<sup>2</sup>)



図 3.3 ANNP と1 種類の増感分子を組み合わせた結晶試料(溶液中の増感分子の規格化濃度 C<sup>\*</sup><sub>liquid</sub> = 1.5)を(a-c) 542 nm および(d) 633 nm レーザー光で励起した際の UC 発光スペクトル. (a) 励起光強度:0.3 W/cm<sup>2</sup>(増感分子:PtOEP, PtTPP, PdOEP). (b) 励起光強度:3 W/cm<sup>2</sup>(増 感分子:CuOEP, CuTPP, ZnTPP, ZnOEP). (c) 励起光強度:10 W/cm<sup>2</sup>(増感分子:CoOEP, CoTPP, NiTPP, NiOEP). (d) 励起光強度:1 W/cm<sup>2</sup>(増感分子:PdPh4TBP).

第3章 複数種増感分子の導入による光吸収波長帯の拡大

表 3.3 ANNP と1 種類の増感分子を組み合わせた結晶試料(溶液中の増感分子の規格化濃度  $C^*_{liquid} = 1.5$ )の,発光分子(ANNP)と増感分子のモル比.透過測定で増感分子濃度が測定でき なかった試料は"—"で記載した(PdTPP は実験を行っていない).

M =	Pt	Pd	Со	Ni	Cu	Zn
MOEP	13,000:1	80,000:1			7,500:1	
MTPP	1,400:1					
PdPh <sub>4</sub> TBP		3,000:1				

で励起した結果,極めて微弱な UC 発光と強いりん光が得られた(図 3.3(d)). これら試料で UC 発光が微弱ないし得られなかった原因は,結晶中の増感分子濃度が低いことや,増感分子と ANNP の励起三重項エネルギー $E_T$  の大小関係(図 3.4)から増感分子から ANNP への TET 効率 $\Phi_{TET}$  が低いこと等が挙げられる. 結晶中の増感分子濃度は MOEP よりも MTPP および PdPh4TBP の方が高かった. 図 3.5 の通り, MOEP より MTPP および PdPh4TBP の方が分子のサイズが大きいため,直感的には ANNP の結晶に固溶 する濃度が低下すると考えられる. MTPP および PdPh4TBP が多く固溶した理由は,結晶は原則的に最も密な分子配列になる最密充填原理(closest packing principle)<sup>[2]</sup>の影響と考えられる. 結晶中の ANNP の構造(図 2.27)は芳香環がほぼ直交した配置(図



図 3.4 ANNP および使用した増感分子の励起三重項エネルギー $E_{T}$ . ANNP は実験値(出光興産 提供), 増感分子は計算値. CoOEP および CoTPP は計算が収束しなかったため記載していない.



図 3.5 使用した分子の立体モデル. (a) 結晶中の ANNP. 詳細は図 2.27 に記載した. (b-d) 量子化学計算で求めた基底状態の最安定構造の(b) PtOEP, (c) PtTPP, (d) PdPh<sub>4</sub>TBP.

3.5(a))であり、それらの凹凸がファスナーのように重なり合っているため、PtOEP のような 平面上の分子よりは MTPP および PdPh4TBP のような構造の方が結晶に固溶した際の エンタルピーの増分が小さいと予想される.一方で結晶中の増感分子濃度  $C_{\text{solid}}$ は金属 原子 M の種類に大きく依存した.この結果と溶液中の飽和濃度  $C_{\text{liquid,sat}}$ (表 3.2)には相 関が無かった.例えば、ZnTPP は他の増感分子よりも飽和濃度  $C_{\text{liquid,sat}}$ が 2 倍以上高 く、他の増感分子に比べて溶液中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{liquid}}$ (式(1.17)の右辺)が低いた め ANNP の結晶への固溶濃度が低いと考えられる.しかし、一方で PtOEP と ZnOEP の 飽和濃度  $C_{\text{liquid,sat}}$ は同程度であったが、結晶中に固溶した増感分子の濃度  $C_{\text{solid}}$ は大 きく異なる.これは、増感分子が ANNP の結晶に固溶するための駆動力は式(1.17)の通 り、結晶中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{solid}}$ も関係することが原因と考えられる.

#### 3.3.2 増感分子濃度への依存性

結晶中の増感分子濃度  $C_{solid}$  の, トルエン溶液中の増感分子濃度  $C^*_{liquid}$  に対する依存性を調べる実験を行った. PtTPP を使用した理由は, ANNP に対し PtTPP は他の増感分子よりも大量に固溶したため, 吸光度測定による  $C_{solid}$ の決定が容易なためである. この結果は図 3.6 の通り,  $C_{solid}$  は  $C^*_{liquid}$  の約 0.86 乗と, 1 乗を下回る結果となった. これは, 式(1.18)の通り増感分子を固溶させるための駆動力である $\mu_{liquid}$ はおよそ  $C^*_{liquid}$ の1 乗に比例するが, 増感分子を固溶させるには結晶構造を歪ませるエンタルピーが必要なためである. なお,  $C^*_{liquid} \ge 2$ では溶液中に増感分子の結晶が析出したため, これ以上高濃度の条件では測定できなかった. また,  $C^*_{liquid} < 0.1$  ( $C^*_{liquid} = 0.025, 0.05$ )で



図 3.6 ANNP + PtTPP の UC 結晶を  $C^*_{liquid} = 0.1-2.25$  の条件で作製した際の  $C_{solid}$ . それぞれ 5 個の結晶の  $C_{solid}$ を測定した.  $C^*_{liquid} = 0.025$ , 0.05 では, 顕微鏡の透過測定での濃度決定は行えなかった.  $C^*_{liquid} \ge 2$  では溶液から増感分子の結晶が析出した.  $C^*_{liquid} = 0.1-1.5$ の領域では,  $C_{solid} \propto C^*_{liquid}^{0.86}$ の関係が得られた.

第3章 複数種増感分子の導入による光吸収波長帯の拡大

は,装置の検出限界のため  $C_{\text{solid}}$ は決定できなかった.  $C^*_{\text{liquid}} \ge C_{\text{solid}}$ の相関を明らかに した結果,固溶体 UC 結晶の増感分子濃度  $C_{\text{solid}}$ が制御可能なパラメーターであること を示した.

続いて、トルエン中に複数種の増感分子を溶解させた場合に、それぞれの増感分子 の  $C_{liquid,sat}$ の変化を確かめた. UC 発光特性が良好な PtOEP と PtTPP と PdOEP に対 し、 $C_{liquid}$ の合計値を約3 に混合し(表 3.4)、2.2.2 項の飽和濃度測定と同様に 30 分間 超音波分散の後、一晩静置した試料の吸光度測定を行った. その結果は表 3.4 の通り、 PtOEP + PtTPP(#1-3)および PdOEP + PtTPP(#4-6)の組み合わせは混合によってそれ ぞれの  $C_{liquid,sat}$  の合計値の変化はほぼ無かったが、一方の PtOEP + PdOEP(#7-9)の 組み合わせでは増感分子が析出し、 $C_{liquid,sat}$  の合計値は半分以下に低下した. これは PtOEP と PdOEP の電子的な性質および分子形状が似ていることが原因と思われる. そ の他の増感分子の組み合わせでも同様な結果が得られた(表 3.5).

これら結果から、ANNP の結晶に複数種の増感分子を固溶させる実験は、PtOEP + PtTPP の組み合わせで行った.

表 3.4 PtOEP と PtTPP と PdOEP の内 2 種類を, C<sup>\*</sup>liquid の合計値を約 3 に混合し, 超音波分散後 に一晩静置した試料の C<sup>\*</sup>liquid. #1-3 は PtOEP + PtTPP, #4-6 は PtTPP + PdOEP, #7-9 は PtOEP + PdOEP の試料.

	混合直後の C <sup>*</sup> liquid				-	一晚静置	後の $C^*_{ ext{liquid}}$	d	
	PtOEP	PtTPP	PdOEP	合計値		PtOEP	PtTPP	PdOEP	合計値
#1	1.5	1.0	_	2.6	$\rightarrow$	1.4	0.90	_	2.3
#2	1.1	1.6		2.7	$\rightarrow$	1.1	1.3		2.4
#3	0.76	2.1		2.8	$\rightarrow$	1.8	1.4		2.2
#4		1.0	2.2	3.3	$\rightarrow$		0.93	1.2	2.1
#5		1.6	1.7	3.2	$\rightarrow$		1.2	1.1	2.4
#6		2.1	1.1	3.2	$\rightarrow$		1.4	0.93	2.3
#7	1.5		1.1	2.6	$\rightarrow$	0.46		0.26	0.71
#8	1.1		1.7	2.8	$\rightarrow$	0.34		0.36	0.70
#9	0.76	_	2.2	3.0	$\rightarrow$	0.22	_	0.46	0.68

表 3.5 表 3.4 と同様の実験を、2 種類の増感分子それぞれの  $C^*_{\text{liquid}} = 1.5$  で行った. 表には一 晩静置した試料の、2 種類の増感分子の  $C^*_{\text{liquid}}$ の合計値を記載した.

> = 14.4			- nqara 🛏 🖂			
	PtOEP	PtTPP	CuOEP	CuTPP	ZnOEP	ZnTPP
PtOEP		2.6	1.7	3.1	2.7	2.8
PtTPP	2.6		1.9	2.2	3.0	3.0
CuOEP	1.7	1.9		2.7	1.7	2.6
CuTPP	3.1	2.2	2.7		2.8	3.4
ZnOEP	2.7	3.0	1.7	2.8		3.0
ZnTPP	2.8	3.0	2.6	3.4	3.0	

#### 3.3.3 UC 発光特性の解明

トルエン溶液中および結晶中の増感分子 (PtOEP および PtTPP)の光吸収スペクトルを 図 3.7 に示した. 増感分子が 1 種類の場合, 2 章の結果と同様に溶液中と結晶中で増 感分子の光吸収スペクトルの形状はほぼ同一である. これは, 増感分子が結晶中に固 溶したことを示している. また, 2 種類の増感分子を混合した場合も同様に増感分子が 固溶した(図 3.7). これは, 固溶体 UC 結晶のコンセプトにおいて, 増感分子種の複数 混合が容易に達成可能なことを示している.



図 3.7 トルエン溶液中および ANNP の結晶中の PtOEP と PtTPP と"PtOEP + PtTPP"の光吸収スペクトル. 溶液中および結晶中の増感分子の光吸収スペクトルは, 3.5 nm 程度シフトした. 増感 分子の凝集によるピーク<sup>[3,4]</sup>は存在しなかった.



図 3.8 ソーラーシミュレーターの模擬太陽光で励起した(a) 試料の写真および(b) UC 発光強度. (a) ANNP の材料粉末, "ANNP + PtOEP", "ANNP + PtTPP", "ANNP + PtOEP + PtTPP"それぞれ 2.4 mg. (b) UC 発光強度の励起光強度依存性. 10 照射下の ANNP + PtOEP の発光強度を 1 に規格化した.

表 3.6 図 3.8 で測定した試料の Ith およびの 10 照射下の発光強度.

増感分子	$I_{\rm th}$ [O]	10照射下の発光強度
PtOEP	0.22	1(基準)
PtTPP	0.73	1.25
PtOEP + PtTPP	0.78	1.62

第3章 複数種増感分子の導入による光吸収波長帯の拡大

得られた結晶試料および参照試料(ANNP の材料粉末)2.4 mg ずつに対し, 模擬太陽光( $\lambda > 510 \text{ nm}$ )を照射した(図 3.8). その結果, 光吸収波長帯の拡大により発光強度が向上した(図 3.8(b)および表 3.6). 閾値励起光強度  $I_{th}$ に関しては, PtOEP のみの場合は 0.22のなのに対し, PtTPP のみでは 0.73のであり, 両者共 1のを下回る良好な結果であった. PtOEP と PtTPP を混合した場合は  $I_{th} = 0.78$ のと若干  $I_{th}$ が上昇したが, 依然として高性能と言える.

# 3.4 本章の結論

本章では,固溶体 UC 結晶に対し複数種の増感分子の同時固溶に成功し,以下の知 見・成果を得た.

- 似た形状の発光分子と増感分子(ANNP と PtTPP 等)を組み合わせることで,発光 分子の結晶に対し高濃度で増感分子を固溶可能なことを明らかにした.
- 溶液中の増感分子濃度 C<sup>\*</sup><sub>liquid</sub>と結晶中の増感分子濃度 C<sub>solid</sub>の相関を明らかにし、
   固溶体 UC 結晶の増感分子濃度 C<sub>solid</sub>が制御可能であることを示した。
- 複数種の増感分子を組み合わせることで、模擬太陽光(λ > 510 nm, 1☉)照射下で UC 発光強度の増大に成功した.

# 第3章の参考文献

- [1] A. L. Hagstrom et al., ACS Photonics, 2017, 4, 127.
- [2] 小林 啓二,林 直人,"固体有機化学",化学同人,2009.
- [3] X. F. Zhang et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 6726.
- [4] J. Kalinowski et al., J. Chem. Phys., 2005, 122, 154710.

# 第4章

# 温度勾配制御を用いた

アップコンバージョン多結晶膜の創出

# 4.1 本章の序論

2 章および3 章では、溶液からの結晶析出により固溶体 UC 結晶を作製した.本章では、さらに社会実装に適した、(1)有機溶媒を使用しないこと、(2)結晶成長速度を制御可能なこと、(3)応用に適した膜形態であることを追求した.これら3項目を同時達成するため、温度勾配を利用した有機多結晶膜を成膜する装置の開発と、その製膜温度条件と試料の結晶性の関係および作製した UC 膜の発光特性に関して述べられる.

これまでの紫外 UC では特に試料の劣化が問題視されており,最大でも1時間程度の安定性しか示されてこなかった.紫外 UC 試料の固体化は,1.3.1節の問題解決に加え,試料劣化の原因の一つである有機溶媒を排除できる等のメリットがある.しかしながら,これまで報告された固体の紫外 UC 試料で安定性を示したものは無い.

# 4.2 製膜のコンセプトおよび装置開発

本研究では、温度勾配を利用した成膜装置を設計・開発を行った. 文献[1]のような従 来装置では、試料底部スライドガラスのみを温度制御しているため、基板垂直方向にも 温度勾配が存在する. これにより、試料の融液中で対流が発生し、結晶配向の乱れを 引き起こす可能性がある. また、基板および試料を機械的に駆動させているため、振動 による過冷却状態の解除等の影響も考えられる. そこで、本研究では試料を温調ステー ジ(SUS)で上下から挟み込み、その温調ステージの温度をデジタル制御した(図 4.1,4.2). 成膜の方法は、まず温調ステージに温度勾配を加えた状態で、試料(発光分 子と増感分子の混合物等)全体を融点以上に加熱し完全に融解した. その後、図 4.1(b,c)のように温度差 $\Delta T$ を保持したまま一定レートで冷却を行い、結晶を一方向に成 長させた. 温度条件は後述の図 4.4 の通り、本論文では $\Delta T$ は~1-30 °C、冷却速度は-3 °C/分で行った.

温調ステージ上の丸ガラス基板(購入元:松波硝子工業,素材:EAGLE XG, Corning, 無アルカリガラス,直径:12 mm,厚さ:0.7 mm)の上に材料粉末とSUSのシムリング(内 径 8 mm,厚さ 0.2 mm)を置き,もう一枚の丸ガラス基板で蓋をした.なお,このシムリン グは膜厚の調整のために使用した.加熱時の材料分子の揮発防止のため,これら基板 の外周にOリングを配置した.これらをガラス製のNW クロス(33.063007.171.763 Cross NW63 Duran<sup>®</sup>, コスモテック)の中に配置し, 断熱および膜の気泡除去のためにスクロ ールポンプ (nXDS15i, Edwards)による真空排気を行った. 下部の温調ステージのユニ ットは O リング (図 4.2(a)の下部)により摺動する機構になっており, ばねによる 200 N の 圧縮力で試料を温調ステージで挟み込んだ. これにより基板外周部の O リングを圧縮し (必要な力は約 130 N)気密を保つこと, 膜厚の均一さ(= シムリングの厚さ)を保つこと, 基板と温調ステージの熱接触を良好に保つこと, を行った. この時, 上下の温調ステー ジの平行度は, 装置下部の摺動用の O リングの弾力により補償された.

温調ステージにはそれぞれ 2 本のロッドヒーター (HLW1032, 八光電機;最大発熱 量:30 W)および 5 本の熱電対を埋め込み, 左右のロッドヒーターは独立に温度制御し た. ロッドヒーターの温度制御はデジタルプログラム調節計 (KP1030C000-G0A, チノー) およびサイリスタ (JB-2020, チノー)を使用した. また, 温調ステージに温度勾配を加え るため, 温調ステージの片端とペルチェクーラー (HMC-18F-6100, ハヤシレピック;最大 吸熱量:19 W)により 5 ℃ に定温制御されたアルミブロックを銅箔 (TC-100-01, 岩田製 作所;厚さ 0.1 mm, 幅 30 mm)6 枚ずつ (上下合わせて 12 枚)接続した. この時, SUS の温調ステージを流れる熱量 *Q* は一次元定常熱伝導の条件下で, フーリエの法則(式 (4.1))より計算した.

$$Q = -Ak\frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{4.1}$$



図 4.1 本研究の温度勾配を利用した成膜装置の模式図. (a) 発光分子と増感分子の混合物を シムリング(厚さ:200  $\mu$ m)と共にガラス基板で挟み込み,その外周に試料の漏れ防止用の O リン グを配置した.それらを SUS 製の温調ステージで挟み込んだ.このステージにはそれぞれ 5 個 の熱電対(6 mm 間隔)と2本のロッドヒーターを埋め込み,また,ヒートシンクによる冷却と合わせ て温度勾配および冷却速度を制御した. (b) 5 本の熱電対の両端の温度差 $\Delta T$ を保持したまま冷 却する様子. (c)  $\Delta T > 0$  と $\Delta T \sim 0$ の成膜の模式図.



図 4.2 本研究で作製した装置の(a) 3D-CAD 断面図および(b) 写真. (a) 図 4.1(a)で示した試料 および構成部品を上下から断熱材 (カルライト IGL-12, 日光化成)で挟み込んだ. これらは下部 のばねにより圧縮した. (b) (a)で示した部分は写真中央下部の真空チャンバー(ガラス)の中に配 置し, スクロールポンプにより真空排気した. ロッドヒーターは温度制御機によりデジタル制御し, 熱電対の温度がロガーにより記録した. また, ペルチェクーラーは測定中常に 5 ℃ となるように 定値運転した.

ここで*A*は温調ステージの断面積 120 mm<sup>2</sup>(= 4 mm × 30 mm), *k*は SUS304 の熱伝導 率 17 W/(m·K),  $\Delta T$ および $\Delta x$ は両端の熱電対(図 4.1(a))の間の温度差および距離(24 mm)である. ここで,  $\Delta T = 30$  °C とすると *Q*は約 2.6 W となる. また, 温調ステージ(材 質:SUS, 重量:約 48 g, 比熱:約 0.5 J/(g·K))を-3 °C/分で冷却するには約 1.2 W 必要

である. これら結果から, ロッドヒーター(30 W)とペルチェクーラー(19 W)で十分制御可 能である. なお, 銅箔(TC-100-01, 岩田製作所)の材質および熱伝導率 k は C1020(無 酸素銅)および 391 W/(m·K)であり, 真空断熱による接触熱抵抗の増加を無視すれば, 厚さ 0.1 mm の銅箔を上下の温調ステージで各 2 枚使用すれば十分な除熱性能が得ら れる. 実験の際は, 余裕をもって上下で各 6 枚ずつ使用した.

#### 4.3 研究方法

#### 4.3.1 試薬

本章では、可視光から紫外光への固体 UC 膜の実現を狙い、増感分子と発光分子を 探索した. 図 4.3 および表 4.1 に成膜実験に使用した分子とその購入元と純度を示した. 有機溶媒であるトルエン(純度 > 99.8 %)とメタノールはそれぞれ富士フィルムから購入 した. 増感分子はメタノール(純度 > 99.7 %)に溶解させた後、不純物の除去のため細 孔径 200 nm の PTFE フィルター(SLLGX13NL, Merck Millipore)でろ過を行った.



図 4.3 使用した(a,b) 増感分子および(c-e) 発光分子の構造と名称. (a) 3,3'-carbonylbis(7-diethylaminocoumarin), CBDAC. (b) 2,3,5,6-1H,4H-Tetrahydro-9-carbethoxyquinolizino-[9,9a,1-gh]coumarin, coumarin-314. (c) 2,5-diphenyloxazole, PPO. (d) 2,5-Diphenylfuran, PPF. (e) 2-(1-Naphthyl)-5-phenyloxazole, α-NPO.

	増	感分子	発光分子		
分子名	CBDAC	Coumarin-314	PPO	PPF	α-NPO
購入元	TCI	TCI	Aldrich	TCI	TCI
純度	> 98 %	> 98 %	99 %	> 98 %	>99 %

表 4.1 使用した増感分子および発光分子の購入元と純度.

# 4.3.2 試料作製方法

溶融成膜を行う前に,発光分子(2,5-diphenyloxazole, PPO)と増感分子(3,3'carbonylbis(7-diethylaminocoumarin), CBDAC)を乳鉢で混合した(モル比は 10,000:1-40,000:1). 代表的な試料の混合(PPO:CBDAC = 30,000:1)の手順を以下に 述べる. まず PPO(500 mg)を石英乳鉢に入れ,そこに CBDAC のメタノール溶液(4 ×  $10^{-4}$  M, 188 µL)を加えた. その後,メタノールの除去のためにスクロールポンプによる真 空排気を 15 分間行った,その後,均一な見た目になるまで石英乳鉢で粉末を混合した. なお,この手順で有機溶媒(メタノール)を使用した理由は,500 mg の PPO に対して 30,000:1 の CBDAC はわずか 35 µg であり,秤量やその後の均一な混合が難しいため である. 大量生産する場合はこの問題は生じず,有機溶媒を使用せずとも混合可能で ある.



図 4.4 本研究の(a) 装置の概念図および(b-e) PPO + CBDAC の試料を製膜した際の温度履 歴. (a) 熱電対  $T_1 \ge T_5$ の温度差を $\Delta T \ge$ 定義した.  $T_1-T_5$ および  $T_{2'}-T_4'$ の熱電対で測定中の温 度を記録し,  $T_{ctrl(1)}$ および  $T_{ctrl(5)}$ の熱電対はロッドヒーターの温度制御に使用した. (b-e) それぞ れ $\Delta T$  = "~1 °C", 10, 20, 25, 30 °C に設定した際の温度履歴. ここで $\Delta T$  = "~1 °C"は, 温調ステ ージの片側のみを冷却しているために $\Delta T$  = 0 °C にはならず,  $\Delta T$  = 0.9 ± 0.4 °C となったことを表 している.

その後,4.2節の装置で溶融成膜を行った.この時,温度差 $\Delta T$ および冷却速度を変化 させることで結晶成長の速度を変化させた.代表的な製膜温度条件を図 4.4 に示した. これは PPO と CBDAC の混合物を溶融製膜した際の熱電対の信号を示している.冷却 速度を-3 °C/分に固定して, $\Delta T$ を変化させた.この装置を $\Delta T = 0$  °C となるように制御し た際,温調ステージの片側のみを冷却したため, $\Delta T = 0.9 \pm 0.4$  °C と若干の温度差が生 じた.今後,この温度条件を $\Delta T \sim 1$  °C と表記する.なお,いずれの条件でも,上下の熱 電対間の温度 $\Delta T'$ は上部が約 1 °C 高かった.この温度差は誤差の範囲であり,また, 上部の方が高温なため,この温度差による自然対流もほとんど発生しない.

この試料の発光特性を測定する際は,図 4.5(後述の 4.3.3 節参照)の通り背面に膜 厚 50 nm のアルミニウム蒸着膜を有したガラス基板を使用した.この蒸着膜は真空蒸着 装置(VTR-350M/ERH, ULVAC)により製膜され,膜厚は水晶振動子で測定した値をそ のまま使用した.このアルミ蒸着膜は UC 膜と接触しておらず,光の反射膜としてのみ使 用した.この反射膜により,試料の光路長が実質 2 倍となった.なお,顕微鏡で結晶性 を観察する際は,アルミ蒸着膜の無い透明な丸ガラス基板を使用した.

アニール処理として,作製された膜試料を窒素雰囲気のガラス瓶中にて30分間66℃ (PPOの融点は約69℃)で加熱し,その後試料の入ったガラス瓶を断熱材の上に置き 室温で静置した.

#### 4.3.3 試料の特性評価

以下に示す計測は、記載が無い限りは空気中で行った.

2.2.3 節と同様に、「吸光度の測定」、「蛍光量子収率の測定」、「偏光顕微鏡観察」を行った.本章ではさらに以下の計測を行った.

#### 示差走查熱量測定(DSC):

DSC 装置 (DSC-60, 島津)を用いて, 発光分子と増感分子とそれらの混合物の融点および凝固点を測定した. 試料(約 8 mg)はアルミニウムシールセルで封止され, 乾燥窒素を 35 sccm で流入させた環境で, 5 ℃/分で昇温および降温した.

#### <u>粉末X線構造解析</u>:

92

粉末 X 線構造解析 (PXRD) は室温にて X 線回折装置 (SmartLab, リガク) で測定した. 試料約 50 mg をアニール処理 (乾燥窒素中で 66 °C で 30 分間加熱) した後, 剃刀で細 かく粉砕した. 2 枚のマイラーフィルムに挟み込まれ 120 rpm で回転した試料に Cu K<sub>α</sub> の特性 X 線 ( $\lambda = 1.5418$  Å)を照射した. X 線の入射角  $\theta$ は 0.01°刻みで 0.3°/分で測定 した. その後, 構造解析ソフトウェア (Materials Studio 2022, BIOVIA) の Reflex モジュ ールにより Pawley および Rietveld 精密化<sup>[2,3]</sup>を行い, 結晶構造を決定した.

#### レーザー光を使用した UC 発光の測定:

図 2.5 とほぼ同様の測定を行った. 図 4.5 の通り, 直径 3 mm のトップハット形状の 440 nm レーザー光を UC 膜に入射し, その発光を測定した. この時, UC 膜はレーザー光に対し 5°傾けて測定した. 作製した膜試料は, 上下から挟み込んだガラス基板の片一方にのみ付着したため, 図 4.5 のように膜試料の片方の面は大気に露出した状態で測定を行った.

また,励起光源を波長可変パルスレーザー発振器(NT-242, EKSPLA)に変更し,励 起スペクトルを測定した.測定の際,励起光を 10 μJ(100 Hz)に固定したまま波長を



図 4.5 UC 発光特性の測定方法. 図 2.5 と試料および励起光源以外は同一である. 試料は図上部の通り, 背面がアルミ蒸着されたガラス基板の上に UC 膜が付着した.

410-488 nm の範囲で変化させ, その時の UC 発光強度(380-390 nm の積分値)を測 定した.

#### ソーラーシミュレーターを使用した UC 発光の測定:

2 章の測定方法から, ロングパスフィルターを変更して実験を行った(図 4.6). 使用し たロングパスフィルター(BLP01-405R-25, Semrock)はλ < 413 nm で吸光度が 3 以上 (透過率 0.1 %以下)であった(図 4.6(b)). 励起光強度の決定方法は, 2 章と同様に行 った. 最初に, ロングパスフィルターを使用せずに, 試料位置に 1SUN チェッカー(CS-20, 朝日分光)をセットし, 励起光強度を AM1.5 の太陽光強度に調整した. また, CBDAC の光吸収帯において, ロングパスフィルターの透過率は約 98 %であるため, 先 ほどの励起光強度を 1.02 倍した値を 1⊙ (1 Sun) と定義した.

#### 4.3.4 量子化学計算

2.2.4 節と同様に,量子化学計算を行った.ソフトウェアは Gaussian 16C を使用し,分子の  $S_0$ ,  $T_1$ の最安定状態のエネルギーを計算した.  $T_1$ と  $S_0$ のエネルギー差を励起三



図 4.6 ソーラーシミュレーターを使用した測定について. (a) ソーラーシミュレーターから照射された太陽光を模擬した光(模擬太陽光)はロングパスフィルターを通過した後に試料に照射される. それ以外の装置は図 4.5 と同様である. (b,c) 使用したロングパスフィルターの(b) 吸光度および(c) 透過率.

重項エネルギー*E*<sub>T</sub> とした. 励起状態を計算するため, 2.2.4 節と同様に汎関数を ωB97XD とし, 基底関数を 6-31G++(d,p))とした.

# 4.4 結果と考察

#### 4.4.1 分子の探索の結果

表 4.2 に, 探索した発光分子の固体状態での蛍光量子収率 $\Phi_{FL}$ を示した. これらの中で, PPOとp-Terphenylの $\Phi_{FL}$ が群を抜いて高いことが判明した. これら 2 種類の発光分子の融点は, PPO が 69 °C (図 4.7), p-Terphenyl が 210 °C であった. 210 °C は一般的な有機分子の耐熱温度を超えていること, PPO は比較的低温で溶融成膜が可能なことから, 発光分子には PPO を選択した. また, PPO と分子形状が類似している分子としてPPF と $\alpha$ -NPO (図 4.3(d,e))も発光分子として使用した. 増感分子には, 液体 UC の研究で報告例のある CBDAC を使用した (図 4.3(a)). CBDAC は $\Phi_{ISC}$ が非常に高く(ベンゼン溶液中で 92 %<sup>[4]</sup>)かつ重金属が含まれていないために環境負荷が低いなど, 増感分

|--|

		=>			. 2	
分子名	PPO	p-Terphenyl	m-Terphenyl	Acenaph	thene I	DTB-Naph
CAS#	92-71-7	92-94-4	92-06-8	83-32	2-9 3	3905-64-4
$\Phi_{ m FL}$	79.0	76.9	11.8	11.1	1	28.8
分子名	DiPr-Naph	OM-Naph	OF-Naph	Truxene	PPF	α-NPO
CAS#	24157-81-1	93-04-9	313-72-4	548-35-6	955-83-9	846-63-9
$\Phi_{\rm FI}$	8.7	27.9	7.1	10.2	45.9	36.7



図 4.7 DSC の測定結果. 試料約 8 mg をアルミニウムシールセルに封止し, 乾燥窒素ガスを 35 sccm で流入させ続けた状態で, 5 °C/分で加熱および冷却を行った. *T*<sub>melt</sub> は試料の融点を, *T*<sub>solid</sub> は試料の凝固点を表す. (a) PPO および PPO + CBDAC(モル比 30,000:1). (b) CBDAC. 測定 中は過冷却により凝固の発熱ピークは得られなかった.



図 4.8 探索した分子の組み合わせとその UC 発光スペクトル. それぞれ発光分子と増感分子の モル比は 30,000:1, 加熱温度 *T*<sub>ctrl(5)</sub>(図 4.4(a)参照)は発光分子の融点+ 10 °C, Δ*T* = 20 °C, 冷 却速度は-3 °C とした.

子として実用上好ましく,溶液 UC の増感分子として使用されてきた<sup>[5,6]</sup>. CBDAC の類 似の分子として coumarin-314(図 4.3(b))も使用した. これら分子を, $\Delta T = 20 \,^\circ$ C,冷却速 度-3 °C/分の条件で溶融成膜を行った(本研究で最適な温度条件,詳細は 4.4.2 節). その結果は図 4.8 の通り, PPO と CBDAC の組み合わせでのみ強い UC 発光が得られた. これら結果から, PPO と CBDAC の組み合わせのみ条件探索を行った. まず,これら分子を混合せずに光吸収及び発光の特性を明らかにした(図 4.9). 溶液試料の測定 の際,代表的な極性溶媒であるメタノールと非極性溶媒であるトルエンを使用した.

図 4.9(a)に CBDAC の光吸収および発光を示した. 溶液中の CBDAC の蛍光は, トル エン中では得られた一方で, メタノール中では得られなかった. この結果は文献[5]の結 果とも一致しており, ピーク波長は約 470-500 nm と有機溶媒の種類に依存する. なお, 一般に固体状態の分子からの発光は, 液体状態に比べて長波長シフトする. 固体状態 の CBDAC からの蛍光のピーク波長は 545 nm と, 溶液中からの発光に対して大きく長 波長シフトした. また, 文献[5]より CBDAC のりん光のピーク波長は約 570 nm である.

図 4.9(b)に PPO の光吸収および発光を示した. 溶液中の PPO の蛍光スペクトルは,メ タノールでは振動的で,トルエンでは振動的では無かった. これは, PPO には電子ドナ ーである窒素や酸素が含まれており, それらがメタノールの極性の影響を受けたことが 原因と考えられる. 特に PPO と共結晶をなす分子は複数種類あり, それらは PPO の窒

96



図 4.9 (a) CBDAC および(b) PPO の光吸収および発光スペクトル. 光吸収は分光光度計(UV-3600)で,発光は絶対 PL 量子収率測定装置(カンタウルスQY)で測定した. 溶液濃度はそれぞれ, 2×10<sup>-4</sup> M (CBDAC, 光吸収), 4×10<sup>-7</sup> M (CBDAC, 発光), 5×10<sup>-4</sup> M (PPO, 光吸収), 1×10<sup>-6</sup> M (PPO, 発光)とした. PPO のみの膜は,厚さ20 µm のシムリングを使用して作製した. 励起スペクトルは PPO + CBDAC の UC 膜に対して, 380–390 nm の発光強度をモニターした.

素原子と水素結合を形成する<sup>[7,8]</sup>. また, 固体状態の PPO の発光は, 液体状態に比べ て約 30 nm 長波長シフトした.

表 4.3 に PPO および PPO + CBDAC の混合物の蛍光量子収率 $\Phi_{FL}$ を記載した. PPO + CBDAC の膜試料の $\Phi_{FL}$ は 54.4 %と固体としては比較的高い値であった. この $\Phi_{FL}$ が粉体の PPO ( $\Phi_{FL}$  = 78.9 %)よりも低い値となったのは,分子凝集の影響および CBDAC が励起一重項状態の失活の原因となったためである.

図 4.10 に PPO+CBDAC の結晶のエネルギーダイヤグラムを示した. CBDAC は青色 光を吸収(ピーク波長は約 460 nm;本章では 440 nm レーザー光で励起)し,項間交差

	粉体	膜形態					
PPOのみ	78.9 %	68.0 %					
PPO + CBDAC	59.9 %	54.4 %					

表 4.3 PPO および PPO + CBDAC の混合物の  $\Phi_{FL}$ .



図 4.10 本研究の UC 試料のエネルギーダイヤグラム. CBDAC からの蛍光と PPO からの UC 発光が観察された.

(ISC)を経て三重項励起子を生成する. その三重項励起子が PPO の結晶中を拡散し, TTA を経て UC 発光する.

#### 4.4.2 成膜速度の影響解明

PPOとCBDACの混合物(モル比 30,000:1)に対して,図 4.4 に示した温度条件(冷却 速度 = -3 °C/分;  $\Delta T$  = "~1 °C", 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C)で比較を行った.図 4.11 の 上段は実体顕微鏡(SMZ745T, ニコン)で,中下段は偏光顕微鏡(BX53,オリンパス) で撮影されており,いずれも透過光(試料の背面から対物レンズに向けた光)のみを使 用した.図 4.11 の通り,  $\Delta T$  = 20 °C が一番大きい単結晶ドメインが得られた.その他の 条件では,強い光散乱により結晶が不透明であった.図 4.12 に PPO の材料粉末と UC 膜( $\Delta T$  = "~1 °C", 20 °C)の粉末 X 線回折信号を示した.これらはいずれも同形であり, 結晶多形によって結晶性に差が生じたわけではない.  $\Delta T$  = 20 °C の結晶を Pawley お よび Rietveld 精密化を行い,結晶構造決定を行った(図 4.12(c),表 4.4).その結 果, ヘリンボーン構造が得られた.芳香環同士のπ-π相互作用が強い b 軸方向(図 4.12(c)の上向き)の結晶成長速度が速いと考えられる.

図 4.13 に $\Delta T$ と結晶成長速度の関係を模式的に示した.  $\Delta T \sim 1 \circ \mathbb{C}$ の場合, 基板全体 がほぼ同時に凝固点を下回り, 多くの場所で結晶の核生成が生じた結果, 微結晶の集 合体になった. 一方, 温度勾配がある場合, 低温側から高温側へと結晶成長の方向を 制御可能なため, 結晶性が向上する. 図 4.13 に示した通り,  $\Delta T = 20 \circ \mathbb{C} \geq 30 \circ \mathbb{C}$ を比較 すると,  $\Delta T$ が大きいほど結晶成長速度が低下する. 一般的には結晶性の向上には, 結



図 4.11 得られた UC 膜試料の外観. PPO + CBDAC (モル比 30,000:1), 冷却速度-3 ℃/分, ΔT = "~1 ℃", 10, 20, 25, 30 ℃ の条件で製膜を行った. 図の上段は実体顕微鏡 (SMZ745T, ニコン)の透過光を使用して撮影した. 図中の矢印は温度勾配の方向を表している. 図の中下段は 偏光顕微鏡 (透過光を使用)で撮影した.



図 4.12 PXRD の(a) 測定結果および(b) 解析結果. (a) PPO の材料粉末および UC 膜( $\Delta T$  = "~ 1 °C"および 20 °C)の PXRD スペクトル. いずれの試料もアニール後(66 °C, 30 分)に剃刀で粉 砕した試料約 50 mg を測定した. 試料をマイラーフィルムで挟み込み, 120 rpm で回転した状態 で透過測定した. (b) UC 膜( $\Delta T$  = 20 °C)の PXRD スペクトル(実験値)と, Pawley および Rietveld 精密化後の回折パターン(解析値)とそのピーク位置. 実験値と解析値の差分. (c) (b)の解析で 得られた結晶構造.

	UC 膜(PPO:CBDAC = 30,000:1
	, ΔT=20°C, アニール後)
分子式	$C_{15}H_{11}NO$
分子量	221.26
空間群	$P2_{1}/c$
Ζ	4
<i>a</i> [Å]	12.7663
<i>b</i> [Å]	5.1639
<i>c</i> [Å]	18.3281
α[°]	90
$\beta$ [°]	107.3783
γ[°]	90
V[Å <sup>3</sup> ]	1153.11
$R_{ m wp}$ [%]	12.09

表 4.4 Pawley および Rietveld 精密化により得られた結晶パラメーター.



図 4.13  $\Delta T$  と成膜速度の関係の模式図.  $\Delta T \sim 1$  °C の場合, 試料全体がほぼ同時に凝固点 ( $T_{solid(PPO)}$ )を下回るため, 基板全体で核生成が生じる.  $\Delta T = 20$  °C および 30 °C を比較すると, 単位時間当たりに固液界面が進む距離は $\Delta T = 30$  °C の方が短い(= 成膜速度が遅い).



図 4.14 冷却速度–1 °C/分で作製した UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)の(a) 温度履歴および(b,c) 顕微鏡 像. (a) 温度履歴. 温度の定義は図 4.4(a)と同様. (b) 実体顕微鏡の透過光を使用して撮影した 顕微鏡像. 矢印は温度勾配の方向を表している. (c) 偏光顕微鏡像(透過光を使用).



図 4.15 (a) 文献[1]の図 3 の結晶成長を表現した模式図. (b) ΔT = 20 °C の場合. (c) ΔT = 30 °C の場合.

晶成長が低速の方が好ましいとされている. 例えば, Czochralski 法による単結晶シリコンの成長や Bridgman 法による有機分子の単結晶の成長(1.5.2 節参照)では, 極めて低速で結晶成長を行う. しかし, 本研究では,  $\Delta T = 20 \,^\circ$ Cよりも結晶成長速度が低速であるはずの $\Delta T = 30 \,^\circ$ C で結晶性が低下した.本当に結晶成長速度の低下が結晶性低下の原因かを検証するため, 冷却速度を $-3 \,^\circ$ C/分から $-1 \,^\circ$ C/分に変更して成膜を行った.その結果, 図 4.14 の通り結晶性の低い UC 膜が得られたため, やはり結晶成長速度が低いと結晶性は低下する.

これまでの結果をまとめると,結晶成長速度には最適な値があり,それ以上( $\Delta T$  = "~ 1 °C", 10 °C)でもそれ以下( $\Delta T$  = 25 °C, 30 °C)でも結晶性が低下する.これと同様な 現象は文献[1,9,10]でも報告されているが,いずれもそのメカニズムに関しては言及がな い.この現象の仮説を以下に述べる.

本研究や文献[1,9,10]で使用した分子はいずれも直線状の芳香族分子でありヘリンボ ーン構造である. 文献[10]では温度勾配の方向と成長の速い結晶面の方向の一致が 示唆されている. 文献[1]の結晶と融液の界面を観察すると, 図 4.15(a)のような結晶成長 の異方性が見て取れる. これを成膜速度(等温線の移動する速度)で比較をすると, 図 4.15(b)の通り最適な成膜速度では温度勾配と結晶成長の速さがおよそ一致すると予想 した. 一方, 図 4.15(c)のように成膜速度が低速な場合, 高温部で結晶の成長が阻害さ れ, 結晶成長が等方的になり, その結果ランダムな配向になったと考えた.

なお,冷却速度を-5°C/分に変更した場合は図 4.16 の通り, 試料に大きなひび割れが 多数出現する別の問題が生じた. これは, 文献[1,9]と同様に基板と膜試料の熱収縮の 差によって生じたものである. 冷却速度が-5°C/分の中で単結晶ドメインが大きい条件 は $\Delta T = 25$ °C だが, 結晶のストライプがはっきりとせず微結晶の領域も多かった. この条 件は,最適な条件(冷却速度を-3°C/分, $\Delta T = 20$ °C)と比べて冷却速度が速いことによる結晶成長速度の上昇と $\Delta T$ が大きいことによる結晶成長速度の低下により, $\Delta T = 25$ °C で結晶性が良くなったと考えられる. 冷却速度が-1°C/分では,結晶成長速度が低すぎたため,いずれも結晶性は低かった.

図 4.17 に上下の熱電対間の温度差 $\Delta T' = 6 \,^{\circ}$ C, 冷却速度を $-3 \,^{\circ}$ C/分とした場合の試料の顕微鏡像を示した.なお,  $\Delta T' = 6 \,^{\circ}$ C (1.07  $\,^{\circ}$ C/mm) は $\Delta T = 25 \,^{\circ}$ C (1.04  $\,^{\circ}$ C/mm)と同程度の温度勾配である.  $\Delta T' = 6 \,^{\circ}$ C の場合,  $\Delta T$  によらず微結晶の集合体となった. これ



図 4.16 得られた UC 膜試料の顕微鏡像および偏光顕微鏡像. 冷却速度は-3 ℃/分.



図 4.17 上下の熱電対間の温度差 $\Delta T'=6$  °C の場合(図 4.16 は $\Delta T'\sim 6$  °C). 冷却速度は-3 °C/分. (a)  $\Delta T \succeq \Delta T'$ の関係. (b) 顕微鏡像および偏光顕微鏡像.

は結晶成長の基板垂直方向の速度成分が生じたことで,結晶の一軸成長が基板により 阻まれたことが原因だと考えられる.

これら結果から、これ以降は $\Delta T' \sim 1 \ ^{\circ}$ C と冷却速度を $-3 \ ^{\circ}$ C/分に固定して、結晶性の高い $\Delta T = 20 \ ^{\circ}$ C と結晶性の低い $\Delta T \sim 1 \ ^{\circ}$ C を比較した.

#### 4.4.3 固溶体形成の実証

これ以降, 断りの無い限り PPO と CBDAC のモル比は 30,000:1 で試料作製し, 乾燥 窒素雰囲気下で 30 分間 66 ℃ 加熱によるアニール処理を行った. このモル比やアニー ル条件の決定のために行った実験の詳細は, 4.4.4 節に記載した.

図 4.18 に $\Delta T = 20$  °C および $\Delta T \sim 1$  °C の試料を 440 nm のレーザー光で励起した際 の発光スペクトルを示した. 単結晶ドメインの大きい $\Delta T = 20$  °C の試料の方が $\Delta T \sim 1$  °C よりも強い UC 発光が得られた. また, UC 発光と同時に増感分子由来の蛍光も得られ, この波形はトルエン溶液中の CBDAC の蛍光(図 4.9(a))が約 10 nm 長波長シフトしたも のと一致した. これは, 増感分子が発光分子の結晶膜の中で孤立分散したことを示して いる. この UC 膜のエネルギーダイヤグラムを図 4.11 に示した通り, CBDAC からの蛍光 強度は PPO へのエネルギー移動には関係が無い. そのため,  $\Delta T = 20$  °C および $\Delta T \sim$ 1 °C の試料で CBDAC の蛍光強度に大きな差は無かった.

△T=20°Cの試料に対して光吸収スペクトルの計測を行ったが,図4.19の通り強い光 散乱によりベースラインの光学密度が2以上(光透過率1%以下)であり,正確な計測が



図 4.18 UC 膜の発光・吸光特性. 440 nm レーザー光で励起した UC 膜(ΔT = 20 °C およびΔT ~ 1 °C)の UC 発光スペクトル(実線および破線). この UC 発光の 380–390 nm の発光強度をモニ ターした励起スペクトル(丸マーカー). メタノール中の CBDAC(2×10<sup>-4</sup> M)の光吸収(点線).



図 4.19 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)および PPO のみの膜(両者とも厚さ 200  $\mu$ m)の光学密度. 測定した データをそのまま示した(光散乱のベースラインを減算していない).

行えず, 500 – 550 nm の光吸収と判断した. そこで, 光吸収スペクトルの代わりに励起スペクトルを測定した(図 4.18). 励起スペクトルと有機溶媒中の CBDAC の光吸収スペクトルはほぼ一致したため, この結果も CBDAC が PPO の結晶相中で分散した証拠と言える.

さらに、この UC 膜は図 4.12 の通り増感分子によって母相である PPO の結晶構造に 変化が無い. 励起スペクトル(図 4.18)との結晶構造解析(図 4.12)から、この UC 膜は PPOとCBDACの固溶体だと言える. また表 4.4の結果から、この UC 膜(PPOとCBDAC のモル比 30,000:1)の増感分子濃度は約 1.9 × 10<sup>-4</sup> M と計算された.

#### 4.4.4 UC 特性の解明

#### 溶融製膜を行う意義:

溶融製膜する前の粉末(乳鉢で PPOとCBDAC を混合しただけの粉末)に440 nmの レーザー光を励起した結果,図4.20の通りUC発光は得られなかった.この結果により,



図 4.20 PPO と CBDAC を 30,000:1 となるように乳鉢で混合した粉末試料(溶融成膜を行っていない試料)の発光スペクトル. CBDAC からの蛍光(ピーク波長約 525 nm)のみが得られた.

UC 試料の結晶性の向上により UC 発光強度が増大することや, 溶融製膜を行う必要性 を明らかにした.

#### アニールの影響:

UC 膜のアニール処理の加熱条件の決定方法を以下に示す. UC 膜を窒素雰囲気の ガラス瓶中にて 30 分間融点直下で加熱し, その後ガラス瓶を断熱材の上に置き室温で 静置した. アニールの最適温度の決定のため,まずは加熱後の膜の外観を観察した (図 4.21(a)). その結果, 68 ℃ 以下では膜の外観に目立った変化は無かったが, 70 ℃ (> PPO の融点 = 69 ℃)での加熱では PPO が融解した後に凝固した形跡が見られた. この試料の, アニール前後の発光スペクトルを図 4.21(b)に示した. 66 ℃ 以下のアニ ール処理では UC 発光及び CBDAC からの蛍光の両方の強度が増大したが, 68 ℃ 以 上では発光強度が低下した. 図 4.21(c)にアニール前の強度で規格化した発光強度を 示した. これら発光強度のピークは 66 ℃ であるため, この温度をアニールの温度とした. 特に, 66 ℃ で加熱後の UC 発光のスペクトル形状が鋭く, PPO の結晶の並進対称性 が向上したことが示唆される. また, CBDAC からの蛍光のスペクトルは, 加熱前や 64 ℃ 加熱後には 510 nm にショルダーが存在していたが, 66 ℃ の加熱によってより溶液中の CBDAC の蛍光に似た形状になった. アニール処理でより熱力学的に安定な構造にな



図 4.21 アニール温度と試料特性の関係. (a) UC 膜(ΔT = 20 °C)のアニール前およびアニール 後の顕微鏡像. 64–70 °C まで, それぞれ乾燥窒素中で 30 分間加熱処理(アニール)を行った. (b) UC 発光スペクトル. (c) 規格化された UC 発光および CBDAC からの蛍光強度. これらはア ニール前の発光強度を1として規格化した.

った結果, CBDAC は溶液中に分散した場合と同様の特性を示した. 一方で, 68 ℃ 以上の加熱処理は, PPO の融解と凝固が顕著になり, UC 膜の結晶性が失われた結果として発光強度が低下した. これらの結果から, アニール温度を 66 ℃ に決定した.

#### 最適な増感分子比率の探索:

発光分子と増感分子の最適な比率を探索するため、モル比で10,000:1-40,000:1の試料(ΔT = 20 °C)を作製し、Ithを測定した(図 4.22). その結果、モル比 30,000:1 の Ith が 一番低く、増感分子濃度が高い 10,000:1 の条件では、Ith が他の条件に比べて 2 倍程 度の値となった. このように増感分子濃度に最適な値が存在することは論文[11]等で報 告されている、増感分子濃度が高すぎる場合、増感分子が励起子の失活の原因となる



図 4.23 ゾーンメルティング法の模式図. 固体試料よりも融液の方が不純物の溶解度が高い場合 に用いられる精製法. ヒーターを試料の軸方向に駆動させ, 試料の片側に不純物を集める. 通 常このプロセスは複数回行うことで徐々に純度を向上させる.
第4章 温度勾配制御を用いたアップコンバージョン多結晶膜の創出

ことや増感分子の凝集の影響により、*I*thが増大する.一方,増感分子濃度が低すぎる場合,試料の光吸収が減り,性能発揮にはより高い励起光強度が必要となるため *I*th が増大する.以降ではモル比 30,000:1 に固定した.

### UC 膜中の増感分子の均一性:

本研究では温度勾配により一方向に結晶の凝固を行った.この時,ゾーンメルティン グ法のように,CBDAC が PPO の結晶から押し出されて溶融部に凝縮する可能性が考 えられる(図 4.23).そこで,図 4.24 の通り,440 nm のレーザー径を1 nm (トップハット形 状)にした状態で,結晶成長の方向に沿って1 mm おきに発光スペクトルを取得し,その 強度を比較した.結果として UC 発光及び CBDAC からの蛍光の強度は±2 %程度の誤 差に収まった.これにより,ゾーンメルティングのような現象は発生せず,CBDAC は膜に 均一に分散していることが判明した.

#### <u>UC 発光の等方性:</u>

本研究の UC 膜は結晶の配向が揃っており, 強い異方性が存在した. この異方性により, UC 膜と分光器に導入する光路とのなす角  $\theta$ (図 4.25(a))によって検出する発光強度が変化する可能性があった. そこで, 図 4.6 の通り UC 膜に模擬太陽光(ロングパスフィルターにより $\lambda < 413$  nm の光を除去)を照射し, UC 膜と分光器の入口に接続された光



図 4.24 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)の発光特性の位置依存性. (a) 440 nm レーザー光(直径 1 mm, トッ プハット形状)を, UC 膜の配向方向に沿って 1 mm おきに照射した. 図中の矢印は温度勾配の 方向. (b) 規格化された UC 発光と CBDAC からの蛍光の強度, および UC 発光強度を CBDAC からの蛍光強度で除算した値. これらは各点の発光強度の平均値で規格化した. エラーバーは いずれも±5 %.



図 4.25 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)からの UC 発光の等方性. (a) UC 膜の全面に模擬太陽光( $\lambda > 413$  nm)を照射し、その UC 発光は光ファイバーを通して分光器に導入した. この時、光ファイバーと 膜表面の中心までの距離 r を一定に保ちつつ、UC 膜と光ファイバーのなす角  $\theta$ を変化させた. (b) UC 膜および PPO のみの膜の発光スペクトル. これらプロットはベースラインの強度(350–360 nm)が一致するようにオフセットした.

ファイバーのなす角 θを変化させた. この時, 図 4.25(a)の通り光ファイバーの回転軸と UC 膜の平面と一致させ, UC 膜と光ファイバーの端面までの距離 r をほぼ一定に保っ た. なお, ここで励起光源にソーラーシミュレーターを使用した理由は, UC 膜全体を均 ーに励起することで, 光ファイバーの測定位置のずれによる影響を低減するためである. その結果は図 4.25(b)の通り, θに対する依存性はほぼ無かった. これは, UC 膜の強い 光散乱により, 発光が等方的になったためである.

### <u>UC 発光の偏光依存性</u>:

レーザー光は直線偏光であり、これが測定に及ぼす影響を確かめた. 図 4.26 の通り、 レーザー光の偏光の方向と UC 膜の結晶の配向の向きが一致した状態を 0°とし、その 状態で膜を 45°および 90°に回転させて UC 発光の計測を行った. また、顕微鏡下でも 同様の計測を行った. 図 4.26(b,c)の通り、90°の時の UC 発光と CBDAC の蛍光の強度 は、0°に比べて 4 割程度減少したが、それらの発光強度の比率はほぼ一定であった. こ の原因として、 CBDAC が UC 膜の結晶の配向に平行もしくは垂直に並びやすく、その 結果として遷移双極子モーメントの方向が結晶の配向方向に偏った可能性がある. な お、2 枚のアクロマートレンズの間(図 4.5 参照)にグランテーラー偏光子を挿入し、UC 発光と CBDAC からの蛍光は無偏光であり分光器の偏光依存性の影響が無いことを確 認した.



図 4.26 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)の結晶の配向とレーザー光の偏光方向の関係. (a) レーザー光の偏 光と UC 膜の配向の方向が一致した状態を $\psi = 0$ °とし,基板を 45°および 90°回転させて UC 発 光スペクトルを取得した. (b) 図 4.5 と同様の測定. (c) 顕微鏡下での測定. (b,c)のレーザー光は トップハット形状で,スポット径はそれぞれ(b) 3 mm および(c) 50 µm. それぞれ $\psi = 0$ °で規格化し た UC 発光と CBDAC からの蛍光の強度,および UC 発光強度を CBDAC からの蛍光強度で除 した値を示した. エラーバーはいずれも±5 %.

レーザー光を用いた測定では、UC 膜の配向の向きが 0°の状態でのみ測定を行った ため、測定結果にはこの偏光依存性による影響は無い.また、ソーラーシミュレーターの 模擬太陽光(および自然太陽光)は非偏光なので、こちらも影響は考えなくてよい.

### <u>**Φ**uc</u>の決定方法:

UC 膜中の増感分子の光吸収係数が測定できなかったため, 2.2.3 節と同様な「参照 試料を用いた相対法」は行えない.本章では,以下の通り UC 発光と CBDAC からの蛍 光を比較することでФ<sub>UC</sub>を決定した.まず,式(1.2)と(2.3)を連立する.

$$\Phi_{\rm UC} = \Phi_{\rm FL\_CBDAC} \left( \frac{N_{\rm UC}}{N_{\rm abs\_UC}} \right) \left( \frac{N_{\rm abs\_CBDAC}}{N_{\rm FL\_CBDAC}} \right)$$
(4.2)

ここで、UC 試料が吸収した光子の数  $N_{abs_UC}$ は CBDAC が吸収した光子の数  $N_{abs_CBDAC}$  と同一であるため、式(4.2)は

$$\Phi_{\rm UC} = \Phi_{\rm FL\_CBDAC} \left( \frac{N_{\rm UC}}{N_{\rm FL\_CBDAC}} \right)$$

$$109$$
(4.3)

### 第4章 温度勾配制御を用いたアップコンバージョン多結晶膜の創出

となる. なお, 実際には式(1.5)の通り屈折率nの項が存在するが, 今回は試料の光散乱 により発光が等方的に広がる(図 4.25 参照)ため, このnの項は無視した.  $\Phi_{FL_{CBDAC}}$ は, 5 個の試料に対して測定を行い, 平均値である 5.1 %(標準偏差は 0.23 %)とした. また,  $N_{UC} \ge N_{FL_{CBDAC}}$ の比は, 2 章と同様に, 感度補正を行った CCD により得られた発光強 度  $I(\lambda)(\infty$ 光子の数N)を用いて,

$$\frac{N_{\rm UC}}{N_{\rm FL\_CBDAC}} = \frac{\int_{350}^{425} I(\lambda) d\lambda}{\int_{450}^{700} I(\lambda) d\lambda}$$
(4.4)

とした. なお, UC 発光の内, 紫外光( $\lambda < 400 \text{ nm}$ )は光子の粒比で 60.1%である.

#### *I*th <u>およびΦυc</u>:

 $\Delta T = 20 \circ C$  および $\Delta T \sim 1 \circ C$  の試料に対し 440 nm レーザー光を用いて  $I_{th}$  および $\Phi_{UC}$  を測定した. この結果を表 4.5 および図 4.27 に示した. これら試料の  $I_{th}$  および $\Phi_{UC}$ の平 均値を比較すると,  $\Delta T = 20 \circ C$  の試料は  $I_{th}$  が 15.3 mW/cm<sup>2</sup> および $\Phi_{UC}$  が 4.0 %と,  $\Delta T \sim 1 \circ C$  の試料に比べて  $I_{th}$  が 0.18 倍および $\Phi_{UC}$  が 2.67 倍となった. また, これら試料は アニール処理によっても性能の向上が見られた.

また, ソーラーシミュレーターを用いた *I*thの測定結果を図 4.28 に示す.式(1.6)の理論 曲線<sup>[12]</sup>によるフィッティングによって *I*thは約 0.3のと計算された.この結果から,太陽光を 集光せずとも十分な性能が発揮できることが示された.

UC 膜(Δ	UC 膜(ΔT=20°C, アニール後)			UC 膜(∆	<i>T</i> ~1°C, アニ	ール後)
試料#	$I_{\rm th}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\Phi_{ m UC}{}^a$ [%]		試料#	$I_{\rm th}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\Phi_{ m UC}{}^a$ [%]
A1	13.8	4.2		B1	78.8	1.5
A2	13.8	3.9		B2	80.0	1.6
A3	14.4	4.1		B3	80.6	1.8
A4	14.7	4.2		B4	81.2	1.7
A5	15.2	3.7		B5	81.7	1.5
A6	15.4	3.6		B6	84.6	1.2
A7	16.3	3.8		B7	85.3	1.4
A8	16.3	3.9		B8	87.5	1.2
A9	16.6	4.3		B9	88.9	1.5
A10	17.0	3.8		B10	93.5	1.5
平均值	15.3	4.0		平均值	84.2	1.5

表 4.5 UC 膜(ΔT = 20 °C および~1 °C, アニール後)の試料の Ith およびΦuc.

a Φ<sub>UC</sub>の最大値は 50%.



図 4.27 UC 膜( $\Delta T = 20 \ ^{\circ}$ C および~ 1  $^{\circ}$ C)のアニール前後の  $I_{th}$ および $\Phi_{UC}$ .  $I_{th}$ は理論曲線<sup>[12]</sup>の フィッティングにより求めた. グラフにはそれぞれの試料で最も低い  $I_{th}$  を示した. 測定の際, 励起 光強度は低強度から高強度になるように測定し(図中の〇と�), その後, 試料の劣化の影響が 無いことを確認するために再測定を行った(図中の●と◆).



図 4.28 模擬太陽光( $\lambda$ >413 nm)で励起した UC 膜( $\Delta T$ =20 °C)の UC 発光強度の励起光強度 依存性. 挿入図は 10 照射下の UC 膜および PPO のみの膜の発光スペクトル. ロングパスフィル ターで紫外光を除去したため, PPO からのダウンコンバージョン蛍光は無い.  $I_{th}$  は式(1.16)の理 論曲線<sup>[12]</sup>へのフィッティングで決定した. 測定はいずれも低励起光強度から順に測定し(図中の 〇), その後 4 点の再測定(図中の●)により劣化の有無を評価した.

#### <u>光照射耐久性</u>:

UC 膜の光照射耐久性を検証するため, *I*th の約2倍の強度(30 mW/cm<sup>2</sup>)のレーザー 光を100時間以上連続照射した(図4.29). その結果, UC 発光強度の低下は無く, これ



図 4.29 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C)の光照射耐久性. 空気中で UC 膜に 440 nm のレーザー光(30 mW/cm<sup>2</sup>  $\cong 2 \times I_{th}$ )を照射し続けた. (a) t = 0 で規格化した UC 発光強度. (b) 測定中の UC 発光 強度と励起光強度. これらを除算することで(a)の UC 発光強度を計算した.

までの固体 UC 試料をはるかに上回る安定性を空気中で示した. UC 膜が熱力学的に 安定かつ,結晶性が高いために酸素の透過性が低いことが,高い安定性を生み出した と言える.

### 三重項励起子の拡散:

UC 膜をパルスレーザー(波長 463 nm, 4.2 μJ/cm<sup>2</sup>)で励起することで, UC 発光寿命を 測定したところ, 二重指数波形(式 2.11)が得られた(図 4.30). この時, より低励起光強 度(1.4 μJ/cm<sup>2</sup>)で励起を行い, 図 4.31 のように励起光強度によって波形が変化<sup>[13]</sup>しな



図 4.30 UC 膜( $\Delta T = 20$  °C および~1 °C)の UC 発光寿命の測定. UC 膜に対し 463 nm のパル スレーザー光を照射し, 390 nm の発光をモニターした. レーザー光のパルスエネルギーは 4.2 お よび 1.4  $\mu$ J/cm<sup>2</sup> と低励起光強度で行ったところ, 結果はほぼ同じであった. 4.2  $\mu$ J/cm<sup>2</sup> で励起した 時の結果を二重指数関数でフィッティングした.



図 4.31 ACS より許諾を得て引用した文献[13]の図 2 の, 溶液 UC 試料の UC 寿命と励起パルス 光強度の関係. 低励起光強度では単一指数関数的に減衰するが, 高励起光強度では非線形 的な減衰となる.

いこと確かめた.二重指数波形となった理由として, UC 膜には様々なサイズの単結晶ド メインの存在や,結晶粒界による励起子のトラップが原因と考えられる.

また、得られた $\Phi_{UC}$ と $\Phi_{FL}$ と式(1.4)を用いて、 $\Phi_{UC}$ の制限要因となる UC の過程を検討 した(表 4.6). CBDAC のベンゼン溶液中の $\Phi_{ISC}$ は 92 %<sup>[4]</sup>であり、UC 膜中の CBDAC は PPO の結晶中で分散しているため $\Phi_{ISC}$ は 92 %と仮定した.式(1.4)にこれら値を代入 したところ、 $\Phi_{ISC}$ と $\Phi_{TTA}$ の積は 8.6%(最大 50%)と低く、これらが $\Phi_{UC}$ の制限要因と判明 した. 増感分子から発光分子への三重項エネルギー移動の量子効率 $\Phi_{TET}$ を検討する ために CBDAC と PPO の励起三重項エネルギー $E_T$ を計算した(図 4.32). CBDAC お よび PPO の  $E_T$ はそれぞれ 2.47 および 2.54 eV と、CBDAC よりも PPO の方が若干高 い計算結果が得られた.この  $E_T$ の大小関係は以下の 2 個の理由で入れ替わる可能性 がある.(1) 量子化学計算は真空中に分子 1 個が孤立した状態で計算される.UC 膜中 の CBDAC は PPO の結晶中で分散したため量子化学計算の条件と近いが、PPO は凝 集したため  $E_T$ が計算値よりも低下していると考えられる.(2) $E_T$ の差は 0.07 eV と小さく、 計算の不確かさの範囲と考えられる.ただし、いずれにせよ CBDAC と PPO の  $E_T$ の値

表 4.6 UC 膜の, UC 過程における量子効率.

$\Phi_{ m UC}$ [%]	$\Phi_{ m ISC}$ [%]	$\Phi_{\text{TET}} \times \Phi_{\text{TTA}}$ [%]	$\Phi_{ m FL}$ [%]
(最大 50 %)		(最大 50 %)	
4.3	~92	8.6	54.4



図 4.32 CBDAC および PPO の *E*<sub>T</sub>の計算値. CBDAC は 2.47 eV, PPO は 2.54 eV であった.

は近いため、CBDAC から PPO への三重項エネルギー移動の駆動力は小さく、また、 PPO から CBDAC へ三重項エネルギー移動が発生する可能性もあるため、 $\Phi_{TET}$  の値は 小さくなる.また、 $\Phi_{TTA}$  は結晶であるため比較的高い値と考えられるが、励起三重項寿 命の結果(図 4.30)から分かるように試料中で三重項励起子がトラップされたため、第 2 章の $\Phi_{TTA} = 39.1$ %(最大 50%)よりは低い値と予想した.

#### 4.4.5 実用性の実証

近年の窓ガラスの多くは紫外光カット処理されていることが多く、蛍光灯や白色 LED にも紫外光はほぼ含まれていないため、室内は屋外と比べて紫外光の強度が低い.この室内環境で、外部電源を使用しないパッシブな反応だけで紫外光を生み出すことは、同じくパッシブな反応を起こす光触媒等と実用上の相性が良い.今回は室内環境での



図 4.33 UC 膜の実用性を実証する実験の(a) 模式図および(b) 写真. ガラス瓶(直径 8 mm, 高 さ 35 mm)の口に紫外硬化樹脂を塗り、その上にスライドガラスと膜試料(UC 膜および PPO のみ の膜、 $\Delta T = 20$  °C)を載せた. その上部から模擬太陽光(10,  $\lambda > 413$  nm)を 3 分間照射した結 果, UC 膜の下部の紫外硬化樹脂のみが硬化した.



図 4.34 UC 膜を光触媒に適用する例を示した模式図.太陽光に含まれる紫外光は光触媒に吸収され,青色光は UC 膜によって紫外光へと変換された後に光触媒に吸収される.

紫外光の利用可能性を実証するため、UC 膜とソーラーシミュレーターを用いた紫外硬 化樹脂(BD-SKCJ, Bondic)の硬化実験を行った(図 4.33). ガラス瓶とスライドガラスの 間に紫外硬化樹脂を塗り、その上に UC 膜を置いた.また、比較試料として CBDAC を 含まない PPO のみの膜を使用した.ロングパスフィルターで紫外光を除去した模擬太陽 光(10,  $\lambda$  > 413 nm)を3分間照射した結果、UC 膜直下の紫外硬化樹脂のみ硬化し た.この実験から、この UC 膜は実用的に使用可能な強度の UC 発光を実現したと言え る.本論文では光触媒に適用していないが、紫外硬化樹脂を硬化させるほどの発光強 度が得られている以上、合理的に考えて光触媒への適用はできるはずである.特に、本 研究で作製した UC 膜の UC 発光により、最も代表的な光触媒である酸化チタン(TiO<sub>2</sub>) <sup>[14,15]</sup>の励起が可能である。図 4.34 に、UC 膜を光触媒に適用した際の模式図を示した. 太陽光に含まれる紫外光はまず光触媒に吸収され、青色光は透過する.その青色光を UC 膜により紫外光に変換することで、光触媒の太陽光利用効率を向上できる.

### 4.5 本章の結論

本章では,開発した温度勾配を利用した成膜装置により,UC 有機多結晶膜を創出し, 以下の知見・成果を得た.

- 温度勾配および冷却速度を制御し, 適切な成膜速度に調整することで, 単結晶ドメインの大きな多結晶 UC 膜を実現した.
- 固溶相を利用した UC 結晶の作製を, 無溶媒かつ結晶成長速度を制御した状態で 実現した.

第4章 温度勾配制御を用いたアップコンバージョン多結晶膜の創出

- 空気中で, Φ<sub>UC</sub> が 4.3 %, *I*<sub>th</sub> が自然太陽光強度の約 3 割, 100 時間以上の光照射
   耐久性を誇る高性能な紫外 UC 固体試料を作製した.
- ・模擬太陽光(1⊙, λ > 413 nm)の励起で,紫外硬化樹脂を硬化できるほどの UC 発 光強度を実現し,光触媒への適用可能性を示した.

# 第4章の参考文献

- [1] G. Liu et al., *Cryst. Growth Des.*, 2021, **21**, 5231.
- [2] G. S. Pawley, J. Appl. Cryst., 1981, 14, 357.
- [3] H. M. Rietveld, Acta Cryst., 1967, 22, 151.
- [4] D. P. Specht et al., *Tetrahedron*, 1982, **38**, 1203.
- [5] D. Huang et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 872.
- [6] M. Uji et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4558.
- [7] D. Yan et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 587.
- [8] G Fan et al., *CrystEngComm*, 2016, **18**, 240.
- [9] G. Schweicher et al., *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 249.
- [10] C. M. Duffy et al., *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7252.
- [11] E. M. Gholizadeh et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 19500.
- [12] Y. Murakami et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 18268.
- [13] Y. Murakami et al., J. Phys. Chem. B, 2013, 117, 5180.
- [14] A. Kudo et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253.
- [15] R. López et al., J. Solgel Sci. Technol., 2012, 61, 1.

第5章

結言

### 5.1 本研究の成果

本論文では、これまでの固体 UC とはアプローチが全く異なる「固溶相を用いた高性能な UC 有機結晶系」を創出した.この系では、どのような分子の組み合わせにも存在する混合エントロピームSmixによるギブズエネルギーGの低下を分子混合の駆動力としており、イオン性の付加基などの特別な分子設計を必要としない.また、固溶体を形成することが熱力学的に安定なため、急速な固体化を行う必要は無く、「増感分子の凝集の回避すること」と「高い結晶性」を両立できる.この系を、第2章および第3章では溶液からの結晶析出により、第4章では温度勾配を利用した成膜により実現した.具体的な成果は以下の通りである.

第2章では、UC で代表的な増感分子である PtOEP と、青色光を発するアントラセン に嵩高い官能基が付加した発光分子である ANNP を組み合わせ、溶液からの結晶析 出によりミリメートルスケールの単結晶ドメインを有する固溶体 UC 結晶を作製した. ANNP と DPA を比較し、ANNP の嵩高い官能基の負荷により増感分子の固溶濃度を 有意に向上させることを明らかにした.この固溶体 UC 結晶は、その高い結晶性により、 三重項寿命が 5.1 ms かつ三重項励起子の拡散長が 1.68 µm と長く、酸素の透過性も 低い.そして、空気中で、Φuc が 16 %、*I*th が自然太陽光強度の約 5 分の 1、連続光照 射に対し少なくとも 40 時間以上の安定性を有する、という固体 UC 試料として前例のな い高い性能を実現した.また、発光分子と増感分子の比率は 50,000:1 と増感分子濃度 が低いことで、増感分子による消光の影響がほぼ無視できた.

第3章では,第2章のANNPを用いた固溶体結晶に複数種の増感分子を同時に固 溶させることで,光吸収波長帯の拡大による性能向上を行った.増感分子には PtOEP の中心金属が異なる分子(PdOEP や ZnOEP 等)および配位子の異なる金属錯体 (PtTPP や PdPh4TBP 等)を使用し,似た形状の増感分子と発光分子を組み合わせるこ とで増感分子の固溶濃度を有意に向上させることを明らかにした.また,溶液中の増感 分子濃度 C<sup>\*</sup>liquid により,固溶体 UC 結晶の増感分子濃度 C<sub>solid</sub>が制御可能なことを明ら かにした.2種類の増感分子(PtOEP と PtTPP)を組み合わせ,模擬太陽光(λ > 510 nm, 10)照射下で UC 発光強度の増大に成功した. 第4章では,紫外 UC で代表的な発光分子である PPO と,重元素を含まずに高い  $\Phi_{ISC}$ を誇る増感分子である CBDAC を組み合わせ,温度勾配を利用した成膜により UC 多結晶膜を作製した.この装置により無溶媒かつ結晶成長速度を制御した固溶体 UC 結晶が作製可能となった.空気中で, $\Phi_{UC}$ が 4.3 %, $I_{th}$ が自然太陽光強度の約3割, 100時間以上の光耐久性を実現した,高性能な固体の紫外 UC 試料を作製した.その UC 発光強度は,模擬太陽光(1 $\circ$ , $\lambda$  > 413 nm)の励起で,紫外硬化樹脂を硬化できる ほど高強度であり,光触媒への適用可能性を示した.

### 5.2 残る課題と解決方針の提案

### <u>さらなるФисの向上にむけて</u>:

第2章で作製した UC 結晶は,表 2.9 の通り発光分子の蛍光量子収率 $\Phi_{FL}$  が $\Phi_{UC}$  を 制限しており,  $\Phi_{FL}$  が高い分子の探索が必要である. 発光分子である ANNP や DPA 等 のアントラセン系の分子(図 2.1 参照)の $\Phi_{FL}$  の向上指針は文献[1]に記載されている通 り, 付加官能基のサイズを大きくする等によりアントラセン環の近接を防ぐことが重要であ る.  $\Phi_{FL}$  は量子化学計算などで予測できないため,本論文ではこれ以上の探索は行わ なかった.

第4章で作製した UC 膜は、図 4.30 の通り発光分子である PPO よりも三重項エネル ギー $E_{\rm T}$ の高い増感分子 ( $E_{\rm T} > 2.54 \, {\rm eV}$ )を探索する必要がある. CBDAC や Coumarin-314 等のクマリン系の増感分子 (図 4.3 参照)で、440 nm 付近に光吸収がある分子を探 索した (表 5.1). しかし、PPO の  $E_{\rm T}$ より高いクマリン系の分子は現状見出せていない. そ の他、紫外 UC で増感分子として使用されている Ir(ppy)<sub>3</sub> も  $E_{\rm T} = 2.4 \, {\rm eV}^{[2]}$ と PPO より低 く、4CzIPN は  $E_{\rm T} = 2.72 \, {\rm eV}$  と PPO より高いが $\Phi_{\rm ISC} = 70 \,$ %とやや低い<sup>[3]</sup>. 一方、PPO より も  $E_{\rm T}$ が低い発光分子として TIPS-Nph があり、CBDAC と組み合わせた溶液の紫外 UC

CAS#	851963-03-6	28705-46-6	87331-48-4	139346-57-9			
$E_{\rm T}  [{\rm eV}]$	2.50	2.50	2.48	2.44			
CAS#	113869-06-0	53518-18-6	55804-68-7	87349-92-6			
$E_{\rm T} [{\rm eV}]$	2.41	2.28	2.28	2.24			

表 5.1 探	索したクマ	アリン系の	)分子と	CAS	番号と	Erの計	·算值
---------	-------	-------	------	-----	-----	------	-----



図 5.1 試料形状と結晶成長の方向性の関係の模式図. (a) 第4章の溶融成膜における結晶成長. (b) 新規提案の基板とシムの形状.

試料が報告されている<sup>[4]</sup>. ただし, この分子の融点や固体の $\Phi_{FL}$  は不明であるが, TIPS-Nph や似た形状の分子に溶融成膜に適した分子があると予想している.

また、本研究の UC 膜は図 4.11 の通り低温側から放射状に結晶成長した. つまり温度 勾配の方向と異なる方向に結晶成長している箇所があり、そのことが結晶性を低下させ た可能性がある. 放射状に結晶成長した理由としては、シムリングが円形であり結晶核 生成が限られた領域で発生するためである(図 5.1(a)). 一方、図 5.2(b)のような基板及 びシムを作製すれば、結晶成長が基板のどの箇所でも温度方向とほぼ平行になり、より 大きな単結晶ドメインを得られると予想される. 図 5.2(b)のシムの一辺がのこぎり状である のは、核生成開始点を制御するためである.

### 複数種の増感分子の固溶により適した発光分子の探索:

第三章では、ANNP に対し様々な増感分子と組み合わせた UC 結晶を作製した. ANNP は Pt や Pd を含む錯体と組み合わせた場合に強い UC 発光が得られていたが、 その他の増感分子では強い UC は得られておらず、光吸収波長帯の拡大の余地がまだ 残っている. 図 3.3 および 3.4 から、ANNP よりも励起三重項エネルギー $E_T$  が低い発光 分子であれば、ZnOEP 等の錯体に対しても強い UC 発光が期待でき、これまで以上の 光吸収波長帯の拡大が可能になる. そこで、特許<sup>[5,6]</sup>に記載された ANNP と同系列の分 子に対して量子化学計算を行い、図 5.2 に励起三重項エネルギー $E_T$  および励起一重 項エネルギー $E_S$ を示した. なお、 $E_S$  は高いほど UC 発光が短波長になるため、 $E_S$  は高 いほうが実用上好ましい. 図 5.2 の左下に黄色で示した分子は、ZnOEP の  $E_T$ (1.78 eV) よりも低く、ANNP よりも  $E_S$  が大きく低下していないため、複数種の増感分子を固溶させ



図 5.2 特許[5,6]に記載されたアントラセン系の分子の Er および Es の計算値.

る用途に適している. また, これらの分子の多くはアントラセンの 2 位(図 5.2 の左上参照)に芳香族環以外の官能基が付加されている. 一方で 2 位に芳香環が付加した分子 (図 5.2 の中央下)は, *Es* の低下に対してあまり *E*<sub>T</sub> が低下していないため, あまり好まし くない. また, ANNP と *E*<sub>T</sub> がほぼ変わらずに *Es* が上昇した分子も見出した(図 5.2 の右上). このように, 量子化学計算から, より高性能な UC 結晶に適した発光分子の候補と その探索指針を得た.

### 工業化に適した試料作製方法:

第2章の結晶試料は図2.14の通り縦横数百µmで厚さは百µm程度の板状結晶である. これらを敷き詰めることでパネル形状に成形できるが,結晶によって大きさや形状が異なることが大量生産する上での課題となることが予想される. そこで,結晶試料を十µm程度に微粉化し塗料に混合することでより安価に大量生産が可能になると考えた. この結晶試料の三重項励起子の拡散長 *L*T は表 2.8の通り約1.7µmであるため,単結晶ドメインのサイズが十µm程度であれば,結晶の大部分が結晶表面(失活サイト)の影響を受けないため,微粉化による性能低下はあまり発生しないと考える. なお,微粉化は乳鉢で行うような粉砕では無く,刃物を使用した切断を想定している. これは,前者の粉砕では結晶への機械的応力の作用により結晶の並進対称が乱れ,性能が低下する可能性があるためである.

第4章の膜試料は、図 5.3 のような roll-to-roll で大量生産が可能と考える. 第4章で 提案・実証した溶融成膜法は、作製時間と膜厚が一定であることや、有機溶媒を使用し

122



図 5.3 第4章の膜試料を roll-to-roll で大量生産する模式図.

ないことや発光分子と増感分子の全てがロスなく使用できる低環境負荷なことが,工業 化に適している.なお,第2章の試料作製方法でも発光分子と増感分子と有機溶媒の 回収は可能である.これらの回収の際にはそれぞれの分子や溶媒を分離する必要があ るが,ANNP(発光分子)と PtOEP(増感分子)はカラムや昇華精製によって,トルエンと エタノールが混合した溶媒は蒸留によって分離可能である.ただ,この工程が無い第4 章の溶融成膜の方が工業化への親和性が高い.

### 第5章の参考文献

- [1] M. Uejima et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 14244.
- [2] S. Hisamitsu et al., ChemistryOpen, 2020, 9, 14.
- [3] T. J. B. Zähringer et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4568.
- [4] M. Uji et al., J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4558.
- [5] H. Ikeda et al., European
   Patent JP4041816B2; Date of publication: Dec. 8, 2005;
   URL: https://patents.google.com/patent/JP4041816B2/ja
- [6] M. Kubota et al., European
   Patent EP1696015A1; Date of publication: Aug. 20, 2006;
   URL: https://patents.google.com/patent/EP1696015A1.

# 謝辞

本博士論文研究を終えるにあたり、学士課程から現在に至るまで終始多大なご指導 を賜った村上先生に深謝いたします.細部まで徹底的に心血を注ぎ、常に進化を続け る研究者としての姿勢や哲学を学ばせて頂きました.より一層の精進をしてまいります. また、多くの研究発表や共同研究の機会を下さいましたこと、深く感謝申し上げます.

固溶体 UC 結晶の成果を達成するにあたりご協力・ご教示頂いた皆様に感謝いたしま す.日産自動車株式会社 中山達臣様, 縣秀樹様には本研究の遂行に関して多大なご 助力を頂きましたこと, 感謝いたします.出光興産株式会社 黒川真一様, 熊均様には 発光分子の候補を複数提供して頂き, 第2章の成果につながりましたこと, 深く感謝い たします.東京工業大学理学院 植草秀裕准教授, 当時修士2年の大山滉永氏には単 結晶の構造解析を行って頂き, また数多くの重要なご教示を頂きました.厚く御礼申し 上げます.物質理工学院 宮内雅浩教授には, ソーラーシミュレーターの機器および最 適なロングパスフィルターをお貸し頂き,本研究の展開に大いに役立てさせて頂きまし たこと, 深く感謝申し上げます.物質理工学院 小西玄一准教授には候補となる発光分 子の探索方法についてご教示を頂き, そのことが本研究の重要な突破口となりました. ここに深く感謝いたします.オープンファシリティセンター分析部門(すずかけ台)の清悦 久様には単結晶 X 線回折装置の使用方法をご教示頂き, ありがとうございました.村上 研究室の修士二年(当時)の星めぐみ氏には結晶作製条件の探索等で貴重な協力を 頂き, ありがとうございました.

物質・情報卓越教育院川内進特任教授には量子化学計算に関して何度も親身に相 談に乗って頂き,量子化学計算の考え方や具体的な計算方法とその注意点など数多く のご助言・ご教示を下さいましたこと,厚く御礼申し上げます.オープンファシリティセン ター設計製作部門大岡山工場の職員の皆様には実験装置の製作で多くのご助力と助 言を頂きました.ありがとうございました.

研究室の皆様には、ゼミや実験の合間などで様々な意見交換を行っていただき、多くの知識と気づきを得ることができました.ありがとうございました.

最後に,支え続けてくれた家族に深く感謝します.

# 付録

## 本学位論文に関する査読付論文一覧

- <u>R. Enomoto</u>, M. Hoshi, H. Oyama, H. Agata, S. Kurokawa, H. Kuma, H. Uekusa, and Y. Murakami, "van der Waals Solid Solution Crystals for Highly Efficient Inair Photon Upconversion under Subsolar Irradiance," *Materials Horizons*, vol. 8, pp. 3449–3456, 2021.
- <u>R. Enomoto</u> and Y. Murakami, "Solvent-free temperature gradient melt formation of efficient visible-to-UV photon upconversion organic films with subsolar threshold and over 100 h photostability in air," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 11, pp. 1678–1683, 2023.

### 開発した装置の図面

以下に,第2章で作製した顕微鏡透過システムの図面(3枚)と第4章で作製した製 膜装置の図面(23枚)を示した.




















































