

高蛍光性ポリイミド膜の太陽光スペクトル変換特性と スペクトルコンバータへの適用可能性

東工大院理工 ○松崎 あや・福留 浩志・鹿末 健太・安藤 慎治

[要 旨]

Si 系太陽電池および農業用の波長変換膜への応用が期待される蛍光性ポリイミド (PI) 薄膜の波長変換性能の評価するため、数種の PI 薄膜について紫外・可視光吸収および励起/蛍光スペクトル測定に加え、蛍光と吸収の光量の合計値が検出可能な“透過光スペクトル測定”を行った。HQDEA(*m*)-P2HDA(*n*)/DCHM 薄膜は、 $\lambda < 400$ nm の紫外線を吸収し、 $\lambda = 450$ nm 付近の青色蛍光および $\lambda = 600$ nm 付近の赤色蛍光をともに発することから、農業用の波長変換膜へ応用可能なことが明らかとなった。

1. 緒 言

太陽光のスペクトルには、Si 系太陽電池の分光感度が高い波長域や植物の発育を促進する波長域が存在し、太陽光に含まれるすべての波長が必要なわけではない。植物の成長は、太陽光によって促進されるが、太陽光に含まれるすべての波長がそれに関わるわけではなく、おもに赤色波長の光が光合成を促し、青色波長の光が、茎・実葉などを成長させる形態形成を促す効果があることが知られている[1]。このような植物の成長に必要な波長の光を植物に選択的に当てることで、効率的な作物の栽培が可能となる。そのため、太陽光のうち、利用効率の低い波長を高い波長に変換する波長変換膜に期待が集まっている。我々はこれまでに異なる吸収/蛍光波長を有するポリイミド (PI) を開発しており、そのような波長変換膜として好適な特性を示すものがある。そこで本研究では、目的に応じた吸収/蛍光波長を有する蛍光性 PI(HQDEA/DCHM、P2HDA/DCHM)を共重合し、吸収/蛍光スペクトルの測定に加え、疑似太陽光としてキセノン光源を用いその波長変換特性を調査することで、スペクトルコンバータとしての適用可能性を示す。

2. 実 験

本研究で用いた PI 薄膜は、HQDEA/DCHM、P2HDA/DCHM の 2 種類のホモポリマー及び、HQDEA-P2HDA/DCHM コポリマーである。すべての PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を石英基板上にスピコートし、その後 220°C で熱イミド化することで得た。ホモポリマーの PAA 溶液は、DCHM を DMAc に溶解させた後、等モルの酸二無水物を加え、室温で 2 日間攪拌させることで調製した。コポリマーの PAA 溶液は、DCHM を DMAc に溶解させた後、酸二無水物を均等に分散させるため、まず混合比の小さな P2HDA を DCHM の DMAc 溶液に加え、1 日間攪拌させた後、HQDEA を加え、さらに 2 日間攪拌させた。

また、作製した PI 薄膜について、紫外・可視光吸収および定常光励起/蛍光スペクトル測定に加え、太陽光を想定した白色光 (キセノン光源) を用いて、透過光および蛍光

発光を同時に検出する光学系 (Fig. 1) により透過光スペクトル測定を行った。

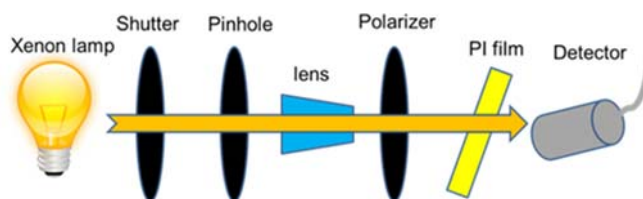


Fig. 1 Optical system for transmitted light spectra of PIs

3. 結果と考察

HQDEA/DCHM および P2HDA/DCHM 薄膜の光吸収/蛍光スペクトルをそれぞれ Fig. 2(1)(2)に示す. HQDEA/DCHM 薄膜の光吸収スペクトルでは、 $\lambda < 380$ nm の波長域に強い吸収帯が観測された. この吸収帯は、低分子モデル化合物である m(HQDEA/Ch)の TD-DFT 計算の結果から酸無水物部の $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属されている [2]. HQDEA/DCHM 薄膜の励起/蛍光スペクトルでは、 $(\lambda_{ex} / \lambda_{em}) = (347$ nm / 425 nm) に励起/蛍光ピークが観測された. このピークは、m(HQDEA/Ch)の TD-DFT 計算により得られた $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移 ($S_0 \rightarrow S_1$) の遷移波長と λ_{ex} が近いことから、 $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移に由来する [2].

次に、P2HDA/DCHM 薄膜の光吸収スペクトルでは、吸収ピークが $\lambda = 420$ nm 付近に観測された. この吸収ピークは、低分子モデル化合物である m(P2HDA/Ch)の TD-DFT 計算から、酸二無水物部のエノール体の $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移に由来すると帰属されている [3]. また励起/蛍光スペクトルでは、 $(\lambda_{ex} / \lambda_{em}) = (425$ nm / 639 nm) に励起/蛍光ピークが観測された. この λ_{ex} は、m(P2HDA/Ch)の TD-DFT 計算により得られた $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移 ($S_0 \rightarrow S_1$) の遷移波長と近いことから、 $LE(\pi-\pi^*)$ 遷移に由来するとされている. また、 $\lambda = 639$ nm における蛍光は、モデル化合物のケト体由来のピーク波長とほぼ一致することから、励起状態プロトン移動 (ESIPT) 機構により生成したケト体由来の蛍光と考えられる [3].

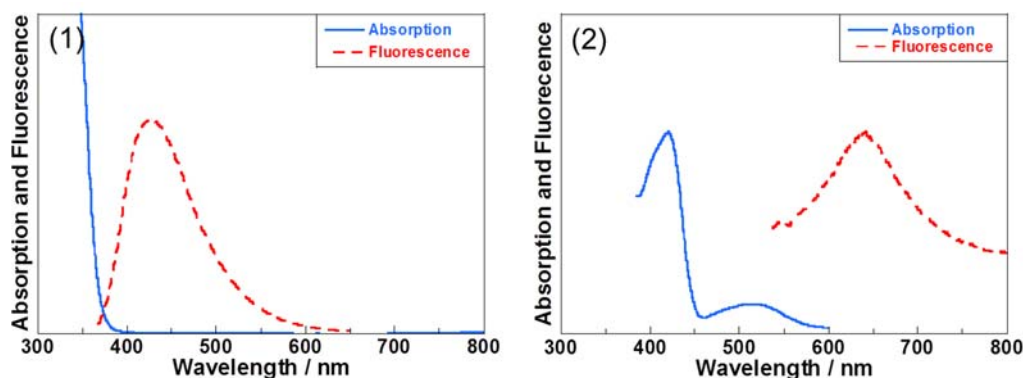


Fig. 2 UV/vis absorption and fluorescence spectra of (1)HQDEA/DCHM and (2) P2HDA/DCHM

PI コポリマーHQDEA(*m*)-P2HDA(*n*)/DCHM 薄膜の $n=0.003$ の場合について、(1) 紫外・可視光吸収スペクトル、(2) P2HDA のエノール構造・ケト構造・モノアニオン構造、(3) 1D および 2D 励起/蛍光スペクトル、(5) 透過光スペクトルを Fig. 3 に示す。光吸収スペクトルでは、 $\lambda < 350$ nm 波長領域に大きな吸収、また $\lambda = 420$ nm、525 nm 付近に吸収ピークが観測された。 $\lambda < 350$ nm 領域の吸収帯は、HQDEA/DCHM 由来の LE(π - π^*) 吸収に帰属される。 $\lambda = 420$ nm 付近の吸収ピークは、P2HDA/DCHM のエノール体由来の LE(π - π^*) 吸収に帰属される。また、 $\lambda = 525$ nm 付近のピークは、P2HDA/DCHM のモノアニオン体由来の LE(π - π^*) 吸収に帰属される。

励起/蛍光スペクトルでは ($\lambda_{ex} / \lambda_{em}$) = (354 nm / 400 nm)、(354 nm / 451 nm)、(354 nm / 589 nm)、(354 nm / 639 nm)、(426 nm / 451 nm)、(426 nm / 639 nm)、(539 nm / 589 nm) に数多くの励起/蛍光ピークが観測された。順に、F1、F2、F3、F4、F5、F6、F7 蛍光とし、これら励起/蛍光ピークの帰属を(4)に示す。

Fig. 3(5)の透過光スペクトルでは、光吸収スペクトルで強い吸収ピークが観測された $\lambda < 350$ nm、 $\lambda = 420$ nm 付近、 $\lambda = 530$ nm 付近において光量が大きく減少した。また吸収と蛍光がともに見られる $\lambda = 420$ nm 付近では、蛍光が吸収を上回って結果として光量が増加した。加えて、蛍光が観測された $\lambda = 639$ nm 付近において光量が増加した。これらの事実は、紫外線を吸収し、青色波長と赤色波長に変換する波長変換膜の作製の実現可能性が示唆している。

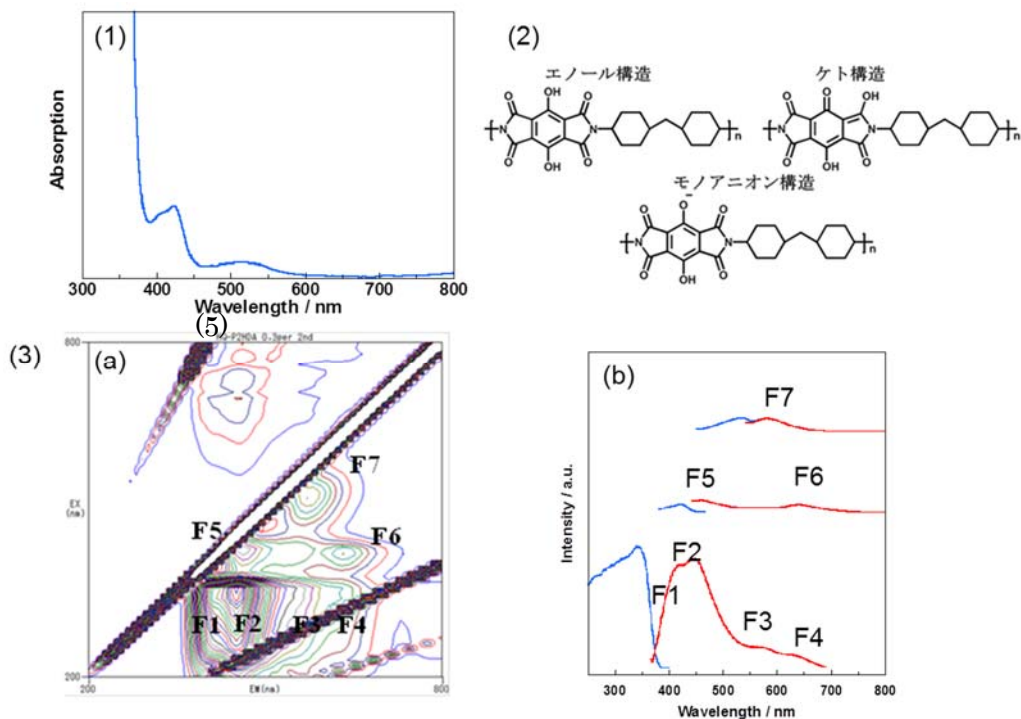


Fig. 3 (1) UV/vis absorption spectra, (2) Molecular structure, and (3) excitation and fluorescence spectra of a P2HDA/DCHM PI film.

(4)

	λ_{ex}	λ_{em}	励起	蛍光
F1	354	400	HQDEA	HQDEA
F2	354	451	HQDEA	P2HDAエノール体
F3	354	589	HQDEA	P2HDAアニオン体
F4	354	639	HQDEA	P2HDAケト体
F5	426	451	P2HDAエノール体	P2HDAエノール体
F6	426	639	P2HDAエノール体	P2HDAケト体
F7	539	589	P2HDAアニオン体	P2HDAアニオン体

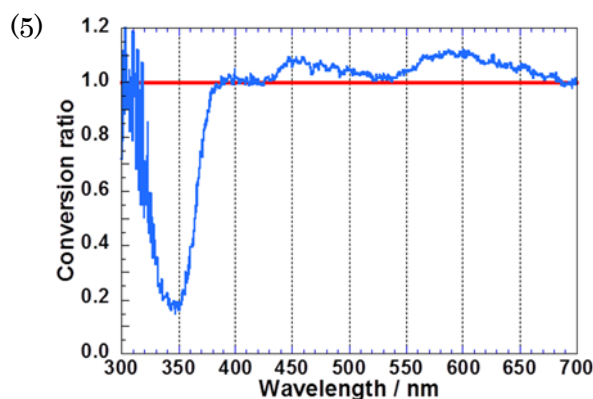


Fig. 3 (continued) (4) assignments of excitation and fluorescence peaks and (5) transmitted light spectra of a P2HDA/DCHM PI film.

4. まとめ

HQDEA(*m*)-P2HDA(*n*)/DCHM 共重合 PI 薄膜は、光吸収スペクトル、励起/蛍光スペクトルから、主に HQDEA 励起/蛍光、ESIPT を伴う P2HDA エノール励起/P2HDA ケト蛍光、エネルギー移動、ESIPT を伴う HQDEA 励起/P2HDA ケト蛍光挙動を示すことが明らかとなった。また、透過光スペクトルから紫外線領域 ($\lambda < 400$ nm) を吸収し、青色蛍光 ($\lambda = 450$ nm 付近) 及び赤色蛍光 ($\lambda = 600$ nm 付近) をともに示すことが明らかとなった。よって HQDEA(*m*)-P2HDA(*n*)/DCHM 共重合 PI 薄膜は、紫外線が不要でありかつ、青色波長域と赤色波長域の光を必要とする植物・果樹栽培のための太陽光波長変換膜への応用が期待できる。

5. 参考文献

- [1] 文部科学省 第 2 章 豊かなくらしに寄与する光 2. 光と植物—植物工場
http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/attach/1333537.htm
- [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010).
- [3] 下坂, 脇田, 安藤, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 1161 (2011).