

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Colorless Polyimide Films Exhibiting Large Stokes Shifted Photoluminescence Based on ESIPT for Solar Spectral Conversion Applications
著者(和文)	リャンナイチャン
Author(English)	Naiqiang Liang
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12099号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,大塚 英幸,久保内 昌敏,戸木田 雅利,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12099号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		LIANG Naiqiang	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	安藤 慎治	教授	審査員	桑田 繁樹	准教授
	審査員	大塚 英幸	教授			
		久保内 昌敏	教授			
		戸木田 雅利	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Development of Colorless Polyimide Films Exhibiting Large Stokes Shifted Photoluminescence Based on ESIPT for Solar Spectral Conversion Applications」(太陽電池の分光変換に向けた ESIPT 由来の大きなストークスシフト発光を示す無色ポリイミド膜の開発)と題し、以下の6章から構成されている。

第1章「Introduction」(序論)では、有機分子における発光現象の基礎と励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)の光物理過程について解説するとともに、光機能性ポリイミド(PI)と太陽電池の分光変換膜について既往の研究について概説し、本論文の目的と意義を記している。

第2章「Photoluminescence Properties of Novel Fluorescent Polyimide Based on ESIPT at End Groups」(末端基の ESIPT に基づく新規蛍光性ポリイミドの発光特性)では、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)あるいは4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)と4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン(DCHM)から合成された重合度の異なるPI分子鎖末端に、3-ヒドロキシフタル酸無水物(3HPA)を導入した2種のPI(OD-DC-3Hあるいは6F-DC-3H)の発光特性について述べている。OD-DC-3Hは分子末端部でのESIPTにより大きなストークスシフト蛍光(10544 cm^{-1})を示すものの、ODPA部が3HPA部と同じ吸収帯を持つことから蛍光量子収率(ϕ)は比較的低いものであった。そこでODPAの代わりに6FDAを用いた6F-DC-3H膜を合成したところ、可視域で透明であり340 nm励起により530 nmに緑色蛍光を示し、有意に高い量子収率($\Phi = 0.14 \sim 0.25$)を示した。その理由を、かさ高く極性の低い $-\text{CF}_3$ 基によりPI鎖の分子凝集が緩和され、凝集誘起消光(AIQ)が効果的に抑制されたためであり、加えて分子間双極子相互作用の低下により、6FDA部との間でエネルギー移動が生じないことで説明している。これらの結果から、大きなストークスシフトと高い ϕ を示す末端基発光性PIを得るには、主鎖への $-\text{CF}_3$ 基の導入が有効であることを明らかにしている。

第3章「Development of Highly Transparent Polyimide Copolymers with Large Stokes Shifted ESIPT Fluorescence」(ストークスシフトの大きなESIPT蛍光を有する高透明ポリイミド共重合体の開発)では、3-ヒドロキシピロメリット酸二無水物(PHDA)とODPAをDCHMジアミンと共重合させることで、新規のPI共重合体(CoPI)膜を作製している。これらのCoPIでは、PHDAのモル比を5%以下に制御することでPHDA間のAIQが回避され、ESIPTにより大きなストークスシフト(10220 cm^{-1})の橙色蛍光が観測されている。熔融石英基板上のCoPI膜はいずれも無色透明であり、ODPA部からPHDA部への効率的なエネルギー移動により顕著なESIPT蛍光を示したが、これは第2章の場合と異なりODPA部とPHDA部の光吸収帯が異なることに起因すると考察している。PHDAのモル分率を1~5%まで増

加させると CoPI の蛍光色は桃色、橙色、黄色と徐々に変化したが、これは PHDA 部の水酸基が脱プロトン化したアニオン体からの発光が一因と考えられ、PHDA から合成されたイミド化合物 (PH-MC) の吸収・発光スペクトルからも溶液中でのアニオン体の存在が示唆された。中でも PHDA を 3%含む CoPI 膜 (CoPI-0.03) は無色透明かつ明るい橙色蛍光を示し、波長変換用途に最も適していた。しかし、この CoPI をソーダガラス基板上に製膜すると淡黄色を呈し、かつ黄色蛍光を発した。この着色は、ソーダガラスの高塩基性表面で PHDA の脱プロトン化が昂進したためと説明されている。アニオン体の生成をソーダガラス基板上においても抑制するため、熱イミド化前の CoPI 前駆体溶液に少量の硫酸を添加したところ、無色透明で橙色蛍光を示す膜を得ることに成功し、この CoPI 膜は太陽光の紫外線成分を効果的に吸収して、高い量子収率 ($\Phi = 0.20$) で長波長の可視光 (500~700 nm) に変換することを明らかにしている。

第 4 章「Novel Polyimides and Imide Compound Having Multiple Intramolecular Hydrogen Bonds and Exhibiting Large Stokes-Shifted Yellow Fluorescence via ESIPT」(複数の分子内水素結合を有し ESIPT による大きなストークスシフトを示す黄色蛍光を示す新規ポリイミドとイミド化合物) では、2,2'-ジヒドロキシ-3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (DHBA) を合成し、新規の PI (DH-PI) とイミド化合物 (DH-MC) を開発している。DHBA は 2 つのフェノール基 (プロトン供与体) と 3 つのカルボニル基 (プロトン受容体) を含むため、3 種の水素結合構造 (MC-0~2) の形成が可能である。その中で量子化学計算から MC-1 が最安定構造とされ、かつ単結晶 X 線回折および FT-IR スペクトルで構造同定がなされている。DH-MC と DH-PI は、固体状態において ESIPT によるストークスシフトの大きな ($\sim 11000\text{cm}^{-1}$) の黄色蛍光を示した。さらにこれらは、DHBA 部のアニオン体から発せられるストークスシフトの小さな蛍光を示す。第 3 章の結果に倣い、DHBA 含有量 3% の ODPa との CoPI 膜 (CoPI-0.03) を作製したところ、DHBA の希釈効果と励起状態における ODPa 部から DHBA 部への効率的エネルギー移動により、無色透明性と明るい黄色蛍光を示した。波長変換スペクトルからも、この CoPI 膜が太陽光に含まれる紫外線を吸収し黄色光を増強することを明らかにしている。

第 5 章「Conclusion」では、本研究で得られた結果をまとめるとともに、第 6 章「Future Prospects」では、ストークスシフトの大きな発光を示す PI 群の ESIPT による波長変換応用の将来展望を概観している。

これを要するに、本論文は新規ポリイミド蛍光材料における化学構造・立体構造と光学物性の相関、ならびに蛍光発光による波長変換特性の向上に寄与する成果を報告しており、工学上並びに工業上貢献するところが大きい。よって博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。