

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,野崎 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)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	機械 機械	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	榎本 陸		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 村上 陽一
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「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」と題し、全 5 章より構成されている。

第 1 章「緒言」では、入射光の波長を短波長化させるフォトン・アップコンバージョン (UC) によって様々な太陽光利用技術における光エネルギー利用効率の増大が可能であることを述べた上、特に有機分子間の三重項-三重項消滅 (TTA) を用いる UC 方式が太陽光への適用可能性を有することを述べている。そして従来の固体形態の UC 材料は光吸収を担う増感分子と UC 発光を担う発光分子との微視的な混合性を高める目的で急速な固化を用いたために結晶性が低く非平衡状態にある材料が作製されてきた問題点を指摘し、これが従来の固体 UC 材料が低性能であった本質的な原因であることを指摘している。そしてこの解決のために熱力学的平衡状態にあり結晶性の高い材料の開発を行う必要性を論じ、それを発光分子の結晶中に微量な増感分子をドープした固溶体結晶を創出することで解決する着想を述べている。

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」では、本着想の実現に用いる発光分子を探索した結果、青色発光を行うアントラセン部位の両側に高高い付加基をもつ分子 (ANNP) を選定した上、緑～黄緑色の光を吸収する既知のポルフィリン系増感分子 (PtOEP) と ANNP とが溶解した有機溶媒溶液からの緩やかな結晶析出により、数百  $\mu\text{m}$  程度の単結晶ドメインをもつ ANNP の結晶中に 0.002 mol% 程度の PtOEP が凝集せず均一に固溶した、緑～黄緑色の光を青色光に変換する固溶体結晶の創出に成功している。そしてその単結晶 X 線構造解析及び高高い付加基を持たない既報のアントラセン系分子との比較実験の結果を基に、ANNP の高高い付加基がこのような固溶体形成の必要条件であることを明らかにしている。さらに、この UC 結晶が従来の UC 材料とは異なり酸素が存在する空気中での連続光照射で長時間安定に機能すること、最大値が 50% と定義される UC 量子効率が極めて高い約 16% に達しかつ励起閾値強度が太陽光強度の約 5 分の 1 と著しく低いことなど、多くの点で前例のない高性能を有することを明らかにしている。

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」では、前章で創出した UC 結晶系で複数種類の増感分子を共存させて固溶させることで、PtOEP のみを用いた場合の比較的狭い光吸収域を拡大させる着想を追求している。この実現に用いる増感分子の候補として様々なポルフィリン系分子を検討し、それらの光物性を光吸収計測及び量子化学計算から明らかにした上、前章の試料作製法を用いて本着想の UC 結晶が作製可能であることを示している。また、量子化学計算において最低三重項準位のエネルギーが ANNP より高く計算された増感分子は UC の機能を発現せず、本目的の増感分子の適予測に量子化学計算の使用が有効であることを見出している。最後に、ソーラーシミュレーターから発生された広帯域の励起光を使用し、複数種類の増感分子の共存によって UC 発光強度を増大させられることを示している。

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」では、前章までの試料作製で用いられた有機溶媒の使用を排し、より応用に適した薄膜形態の UC 固体材料を作製する手段として、制御された温度勾配を利用した溶融成膜を着想し、提案している。この具体化のため、真空排気下で温度制御成膜が行える装置を設計し構築した上、発光分子として融点 69°C の紫外発光分子 (PPO) 及びそれと組み合わせる増感分子としてクマリン系分子 (CBDAC) を選定し、見出された最適な温度勾配 (0.83  $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ) 及び温度降下率 ( $-3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ) において幅数十  $\mu\text{m}$  程度の帯状の単結晶ドメインをもつ良好な多結晶膜のガラス基板上への生成に成功し、その結果、空気中で長時間安定に機能可能な青色可視光を紫外光に変換する固体 UC 膜を創製している。また、PPO と CBDAC がモル比 30,000:1 のときに励起閾値強度が最小となること、その際の励起閾値強度が太陽光強度の約 3 分の 1 と著しく低いこと、及び、最適な成膜条件において UC 量子効率が約 4% に達することを示している。また、温度制御条件が生成される膜の品質と UC 性能に与える影響を明らかにしており、適切な温度制御を行うことが基板上への高性能な固体 UC 膜の生成に必要であることを明らかにしている。

第 5 章「結言」では、各章において得られた結論を総括と、さらなる性能の向上に関する提案を行っている。

以上を要するに、本論文は従来の UC 材料の諸問題を解決する着想を実現し、空気中における安定性と太陽光強度以下の閾値励起強度とを併せ持つ熱力学的平衡状態にあると考えられる固溶体 UC 結晶系の創出した上、その高性能の要因を解明すると共にさらなる性能向上の指針提示を行っていることから、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	機械 機械	系 コース	申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名 : Student's Name	榎本 陸		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main) 村上 陽一
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis titled "Creation of high-performance photon upconversion organic crystal systems using solid solution phases" consists of five Chapters.

In Chapter 1, photon upconversion (UC) based on triplet-triplet annihilation is discussed. UC is a technology for converting less-useful long-wavelength light into useful shorter-wavelength light. It is pointed out that previous samples have been rapidly solidified for homogeneous mixing of the sensitizers and annihilators at the expense of crystallinity and thermodynamic stability. To solve these problems, the use of a thermodynamically stable solid solution phase based on a two-component mixed phase diagram was proposed.

In Chapter 2, it has been demonstrated that high-performance solid solution UC crystals created from solution. Anthracene with a bulky adduct group (ANNP) was selected as the annihilator, and the known porphyrin sensitizer (PtOEP) was dissolved in ANNP crystals at 0.002 mol% without aggregation. The results of comparative experiments with anthracene molecules without the bulky adduct group have indicated that the presence of such a group in ANNP is a critical component in our concept. Furthermore, it has high photostability in the presence of oxygen, a high UC quantum yield ( $\Phi_{UC}$ ) of 16% (maximum value of 50%), and a remarkably low excitation threshold intensity ( $I_{th}$ ) by approximately one fifth.

In Chapter 3, the optical absorption range was extended by mixing several types of porphyrin sensitizers in solid solution UC crystals. It was found that quantum chemical calculations of excitation triplet energies can predict whether they are suitable for UC use. Finally, the UC crystals were irradiated with simulated sunlight, and it was shown that the intensity of the UC emission was increased.

In Chapter 4, melt deposition using controlled temperature gradients was conceived and proposed as producing UC solid thin film more suitable for application without the organic solvents. An apparatus for temperature gradient control under vacuum pumping was developed. An emitter (PPO) emitting ultraviolet light with a low melting point of 69 °C and sensitizer (CBDAC) absorbing blue light were selected. They succeeded in producing good polycrystalline films with single-crystalline domains of several tens  $\mu\text{m}$  at the optimum temperature gradient (0.83 °C/mm) and cooling rate (-3 °C/min) found for these films. Under optimum temperature conditions, it is shown that the  $I_{th}$  is at a minimum when the molar ratio of PPO to CBDAC is 30,000:1, where the  $I_{th}$  is about one-third of the solar intensity, that the  $\Phi_{UC}$  reaches about 4 %, and have high photostability in air.

In Chapter 5, the results and findings acquired in the above Chapters are summarized.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).