

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)	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		榎本 陸	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	村上 陽一	教授	審査員	笹部 崇	准教授
	審査員	井上 剛良	教授			
		花村 克悟	教授			
		野崎 智洋	教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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で、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。続いて、従来の固体 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行う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 UC 材料を創出する必要性を論じ、それを発光分子の結晶中に微量な増感分子がドーピングされた固溶体結晶を創出することにより実現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、本着想を例証するための発光分子と増感分子との組み合わせの探索を行い、青色発光を行うアントラセン部位の両側に嵩高い付加基をもつ分子 (ANNP) と緑色から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) とを選定した上、両者の有機溶媒溶液からの結晶析出によって ANNP 結晶中に数 mmol% 程度の PtOEP が凝集せず均一に固溶した結晶の作製し、これにより固体 UC 材料の新たな分類として固溶相を用いた有機結晶系を創出している。そしてその単結晶 X 線構造解析の結果、及び嵩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から、ANNP の嵩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 材料と異なり酸素存在下での連続光照射に対して長時間安定に機能すること、最大値が 50% と定義される UC 量子効率が約 16% に達すること、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、など多くの点において前例のない高性能を示す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、第 2 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する可能性を追求している。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測定及び量子化学計算から明らかにした上で、第 2 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が ANNP のそれより高く計算された増感分子は UC 機能を発現しないことを示し、本目的の増感分子の適否予測に量子化学計算が有効であることを見出している。さらに、ソーラーシミュレーターの広帯域な励起光を使用し、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実証している。

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、線形な温度勾配を精密に制御することにより UC 固体膜を作製する手法を提案している。この具体化のため、真空中で温度制御成膜を行う装置を設計・構築した上、発光分子として紫外発光分子 (PPO)、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及び温度降下率において幅数十  $\mu\text{m}$  程度の帯状の単結晶ドメインをもつ UC 多結晶膜をガラス基板上に作製し、これが空气中で長時間安定に青色可視光を紫外光に変換できる優れた性能を有していることを実証している。そして、PPO と CBDAC の分子数比が約 30,000:1 のときに励起閾値強度が最小となること、そ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% に達することを明らかにしている。さらに、温度制御の条件が生成される膜の品質と UC 性能に与える影響を詳しく調査し、適切な温度制御を行うことが高性能な固体 UC 膜の生成に重要であることを明らかにしている。

第 5 章「結言」では、各章で得られた知見及び成果の総括を行った後、さらなる性能向上に向けた提案を行っている。以上を要するに、本論文は従来の固体 UC 材料の諸問題を解決する着想を実現し、空气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安定な固溶相にある UC 有機結晶系を創出した上、その高性能の要因を明らかにすると共に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。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポータル(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。