



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	希土類錯体を用いた高耐久型波長変換フィルムに関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	片岡, 央尚
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12790号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65341
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hisataka_Kataoka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 片岡 央尚

学 位 論 文 題 名

希土類錯体を用いた高耐久型波長変換フィルムに関する研究

希土類錯体は、主に発光材料として用いられ、光学材料、有機LED、ELデバイス、レーザー、医療向け蛍光センサーなどに応用され、工業的に、広く用いられている材料である。希土類錯体は、 $4f$ 軌道に起因する発光を示し、半値幅の小さいシャープな発光特性を示す希土類イオンと、 π 共役有機配位子から構成される。特に芳香族配位子の吸収を持つものは光増感効果を備え、強力な発光を示す。また、希土類錯体は、大きな吸収断面積を持ち、ストークスシフトが大きな発光材料であるため、太陽光に含まれる紫外線を、太陽電池の高感度帯である可視光線へ効率良く波長変換することができる。私は希土類錯体を、太陽光発電システムに導入することにより、発電効率を向上させ、その機能を長期間保持させることに着目した。これまで、発光材料を用いた太陽電池の発電効率改善に関し、光物性向上に関する検討、および新規化学構造を持つ発光材料に関する研究が盛んに行われている。一方、耐久性に関しては、太陽電池で使用されるような長期間を想定した報告はなされていない。

本研究では、シリコン太陽電池における発電効率向上、長期使用を義務付けられている太陽電池の寿命を想定し、高耐久性を併せ持つ波長変換型太陽電池フィルムの創製について検討を行った。光、熱に安定な構造を持つEu(III)錯体の選択から配位型ポリマー錯体への技術拡張を行うとともに、錯体保護を行うPMMA保護層（ビーズ）の分子構造に注目し、系内環境の酸性化を防止するとともに、ポリマーの疎水性を高める等の有効な方策を施した。その結果、発電効率向上に優れ、過酷な環境下で使用される太陽電池の部材として高度な耐久性を示す、波長変換型太陽電池フィルムを生み出すことを目的とした。

第一章は、太陽電池の種類に始まり、耐久性、発電効率の現状、各種耐久試験に関して解説した。また、本研究の主題である太陽電池用フィルムの材質、使用方法や基本機能を付与するための方策について概念を示した。次に波長変換型フィルムとしての応用に触れ、現在までの研究例および得られた効果、課題について示し、本研究の目的を記した。

第二章は、光、熱耐性の高いEu(III)錯体を選定した発光性PMMA（ポリメタクリル酸メチル）ビーズの調製を行い、従来から太陽電池の波長変換用途に使用されていたEu(III)錯体と比較し、その耐光性や耐熱性を改善することができた。希土類錯体の分子構造を制御することで、熱や紫外線耐性を高めることが可能となった。この発光性PMMAビーズを用いた波長変換型太陽電池フィルムを調製し、シリコン太陽電池の出力向上効果について評価を行い、太陽電池の効果的な出力向上効果が得られることが明らかになった。

第三章は、発光性PMMAビーズの湿熱耐久試験（85度85パーセント）環境における劣化挙動に着目した。PMMAは製造時、モノマーを架橋させるために重合開始剤が用いられるが、その分子構造の選択により、保護層として用いられるPMMA内部にプロトン源が生じる。これが外部から浸入した水分と共存することにより、PMMA内部に酸が発生、希土類錯体の劣化を誘発する。これを防止するため、PMMAへの耐水性コモノマーの導入、及びPMMAビーズ内部でのプロトン発生源除去に関する配合設計を行い、PMMAコモノマービーズを含む波長変換型太陽電池フィルムを作成した。

その湿熱環境における耐久性向上効果に関して検証を実施した結果、耐久性は3倍以上に向上し、第二章で検討した発光性PMMAビーズ同様に、発電効率向上効果も得られた。

第四章は、第二章および第三章で使用した希土類錯体に対し、発光量子効率が高く、劣化に対して安定な分子構造を持つ高耐熱型希土類ポリマー錯体を発光材料として選定した。分子構造の選定にあたっては、錯体自身の劣化挙動を比較検討し、希土類ポリマー錯体の性能優位性を確認した上で発光性PMMAビーズ化を行った。希土類ポリマー錯体を用いた発光性PMMAビーズは、錯体自身の特性を失うことなく、PMMAマトリックス内部に導入することができた。希土類ポリマー錯体含有PMMAビーズを用いることにより、耐湿環境下（85度85パーセント条件）における発光耐久性を改善し、3000時間以上も発光特性を維持する耐久性を付与することができた。これらの耐久性向上効果は、120度耐熱環境、紫外線照射環境における耐久性も格段に向上することができた。また、屋

外に設置し、発電時に温度が数十度に達するシリコン系太陽電池を想定し、発光強度温度依存性評価を行ったところ、希土類ポリマー錯体含有PMMAビーズは、太陽電池の動作温度領域を超え、120度でも発光強度を維持することができた。さらに従来型のEu(III)錯体や、中心金属を変更し、発光波長が異なる希土類錯体と比較した太陽電池を作成し、短絡電流効率向上効果を検証した結果、希土類ポリマー錯体を用いた太陽電池モジュールは、約1.1パーセントの短絡電流効率が向上した。以上の結果より、発電効率向上効果を有しながら、高温、高湿、紫外線照射環境で長期間動作する波長変換システムとして、希土類ポリマー錯体含有PMMAビーズを調製、シリコン太陽電池への適用を確認することができた。

第六章は、本論文の内容を総括した。