



# 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/65341">https://hdl.handle.net/2115/65341</a>                                         |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a> |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                           |
| File Information    | Hisataka_Kataoka_review.pdf, 審査の要旨                                                                                        |



# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 片岡 央尚

|       |    |     |        |
|-------|----|-----|--------|
| 審査担当者 | 主査 | 教授  | 安住 和久  |
|       | 副査 | 教授  | 長谷川 靖哉 |
|       | 副査 | 教授  | 佐田 和己  |
|       | 副査 | 准教授 | 伏見 公志  |

## 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 $\pi$ 共役有機配位子から構成される。特に芳香族配位子（ $\pi$ - $\pi^*$ 遷移）の吸収を持つものは光増感効果を備え強い発光を示す。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。著者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 사용되는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。

第二章は耐光および耐熱性の高い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)錯体と比較して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、効果的な太陽電池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℃/85%）環境における劣化挙動に着目した。PMMAは製造時に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PM

MA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%RH条件）における耐久性を改善し、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℃耐熱環境、紫外線照射環境における耐久性も格段に向上した。また、屋外に設置され、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℃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%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。

第五章は、本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者は優れた発光特性を持ち、強固な分子構造を有す希土類錯体を用いた発光性波長変換材料の調製、および結晶系太陽電池へ実装することにより、発電効率向上効果と高耐久性を両立する波長変換型フィルムの創製に成功した。本論文で得られた知見は希土類錯体の太陽電池分野への応用展開に大きな指針を与え希土類錯体の光化学、耐久性、発光ポリマー材料分野の進展に貢献するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。