

博士論文の要旨及び審査結果の要旨	
氏名	岩城 将人
学位	博士（工学）
学位記番号	新大院博（工）第 535 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名	Development of novel downshift phosphor for solar cells and elucidation of emission mechanism (太陽電池用新規ダウンシフト蛍光体の創製および発光メカニズムの解明)
論文審査委員	主査 准教授・戸田 健司 副査 教授・児玉 竜也 副査 准教授・狩野 直樹
<p>博士論文の要旨</p> <p>太陽電池は太陽光からの光エネルギーを電気エネルギーに変換することから、発電時に温暖化ガスや有害物質を排出しないクリーンなエネルギー源といえる。特に、結晶性シリコン太陽電池は高い変換効率やコストバランスの良さから、2013 年における太陽電池のシェアの 87%を占めている。しかしながら、現在開発されている結晶性シリコン太陽電池のエネルギー変換効率は Shockley と Queisser が提示した理論最大変換効率である 29%より低い。地表に放出された光エネルギーは約 550 nm に最大を示す。一方で、結晶性シリコンは約 1000 nm の光エネルギーを電気エネルギーに効率よく変換できるが、350 ～ 550 nm の吸収が弱いため、太陽光エネルギーのすべてを電気エネルギーへ変換することは困難である。</p> <p>本研究ではシリコン太陽電池の分光感度が低い 350 ～ 550 nm 領域の光を分光感度が高い領域の光に変換可能な新規酸化物蛍光体を開発した。蛍光体材料は(1)ダウンシフト蛍光体、(2)ダウンコンバージョン蛍光体、(3)アップコンバージョン蛍光体の三種類に分類される。太陽電池に使用される紫外線吸収材を(1)～(3)の蛍光体材料に置き換えることで変換効率の改善が期待されるが、太陽電池パネルは安価であることが要求されるため、無機蛍光体の価格は 100 ドル/kg におさえる必要がある。しかしながら、(2)や(3)で使用されている蛍光体は Yb<sup>3+</sup>や Pr<sup>3+</sup>のような高価格の希土類元素を用いる必要があるため、低コスト化は難しい。本研究では、Eu<sup>2+</sup>や Ce<sup>3+</sup>のような白色 LED 用蛍光体で使用されている希土類元素を採用し、比較的 low コストでかつ高い発光効率を示すダウンシフト蛍光体を太陽電池用波長変換材料として研究を進めた。</p> <p>第 1 章では無機蛍光体材料および結晶性シリコン太陽電池の歴史と用途について述べた。太陽電池用蛍光体の既報研究について説明し、その課題点と解決策について提唱した。</p> <p>第 2 章では Eu<sup>2+</sup>賦活による新規マルチカラー発光蛍光体 Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>における発光メカニズムについて議論する。Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>は Eu<sup>2+</sup>がアルカリサイトである Na<sup>+</sup>および Li<sup>+</sup>に固溶することで青色発光と黄色発光が得られたことに由来する白色発光が観測された。また、Eu イオンが置換されたことにより形成されたトラップ準位が、熱特性に大きな影響を与えていることが示唆される結果が得られた。</p>	

## 別記様式第 10 号の 1 (第 8 関係)

第 3 章では  $\text{Eu}^{2+}$  を賦活した  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$  の蛍光特性について議論した。 $\text{Eu}^{2+}$  は結晶構造中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の二つのサイトに固溶することで、紫外励起による青色発光を発現した。また、 $150^\circ\text{C}$  における発光強度は、 $25^\circ\text{C}$  のときと比較して 85% を維持していたことから、比較的高い熱安定性を示した。

第 4 章では  $\text{Eu}^{2+}$  賦活量により黄緑色から赤橙色に発光色が変化する  $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$  について議論した。 $\text{Eu}^{2+}$  の量により、 $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$  の発光色は黄緑色から赤橙色に変化し、解析結果から、 $\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$  中の二つの  $\text{Ca}^{2+}$  サイトに固溶していることが明らかになった。

第 5 章では近紫外励起により黄色発光を示す  $\text{Sr}_2\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$  を熔融急冷法により合成し、その蛍光特性と結晶構造について詳細に議論した。 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  は  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  と同様の単斜晶の結晶構造を示し、 $\text{Eu}^{2+}$  を賦活することで、青色光励起による近赤外発光を発現する。 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$  に  $\text{Ba}$  を固溶させることで、 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  とは異なる結晶構造をとり、その蛍光特性も大きく異なることが本研究で初めて明らかになった。

第 6 章では  $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  と類似構造をとる  $\text{Ba}_5\text{La}_3\text{MgAl}_3\text{O}_{15}$  の合成に初めて成功し、 $\text{Ce}^{3+}$  を賦活したときの蛍光特性について詳細に議論した。 $\text{Ba}_5\text{La}_3\text{MgAl}_3\text{O}_{15}$  に  $\text{Ce}^{3+}$  を固溶することで、近紫外光励起によるブロードな緑色発光を見出した。Rietveld 解析や蛍光寿命解析の結果から、 $\text{Ce}^{3+}$  は二つのサイトに置換されていることが示唆された。

第 7 章では、第 1 から第 6 章で得られた  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  賦活蛍光体が太陽電池に利用可能な新規ダウンシフト蛍光体として有望可能かどうかをまとめ、総括した。

### 審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査、および令和 5 年 2 月 17 日 (金) 13 時から約 1 時間 (質疑・討論含む) にわたって行われた公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文 (以下、論文) について以下の項目を中心にして審査を実施した。

- ・ 学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
- ・ 論文内容に対する質疑・応答
- ・ 専門知識や関連分野の知識

本博士論文は、シリコン太陽電池の分光感度が低い  $350 \sim 550 \text{ nm}$  領域の光を分光感度が高い領域の光に変換可能な酸化物蛍光体を合成し、その結晶構造と蛍光特性に関して詳しく議論した。ここで得られた知見は、太陽電池用波長変換材料のみならず、LED 用蛍光体や長残光蛍光体を代表とする長波長で発光する材料の多様性を広げる一端となることが期待され、工学的に高く評価できる。

また、従来報告されていない  $\text{Sr}_2\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ba}_5\text{La}_3\text{MgAl}_3\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$  という新規蛍光体の開発に成功しており、工学的および学術的にも高く評価できるため、充分意義のある論文となっている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしいと評価した。なお、これらの研究成果は、レフリーシステムの確立された学術雑誌に 5 件 (筆頭著者 3 件、共著 2 件) 掲載されている。このように、本研究は化学的に安定で安価である無機酸化物を骨格として設計された発光材料の学問領域において重要な知見をもたらしたと判断される。

よって、本論文は博士 (工学) の博士論文として十分であると認定した。