

蛍光錯体含有塗料による波長変換材料の作製と発光特性

井上幸司*, 富村哲也*

Fabrication and Luminescent Property of Spectral Conversion Specimen by the Paints Included Complex Phosphors for the Application to PV Cells

Koji INOUE and Tetsuya TOMIMURA

Recently, the development of the complex phosphor with high efficiency is urgently needed for the application to PV cells. The fabrication of spectral conversion specimen by the paints included complex phosphors and luminescent property on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. In the samples, red photoluminescence belonged to Eu^{3+} was observed under the ultraviolet light at 365 nm. In this specification, they are applicable to the application to PV cells of Si semiconductor with high efficiency.

Key words: Complex Phosphor, PV Cells, Spectral Conversion

1. はじめに

現在, 全世界で消費されている総エネルギー量は 15 TW 以上と言われているが, 依然化石燃料への依存度が高く (約 85%), 再生可能エネルギーである太陽光発電のエネルギー量は約 0.5 %となっている¹⁾.

しかし, 太陽光エネルギーの総量 (地球へ照射されるエネルギーのみ) は約 86,000 TW (消費量の 5,700 倍以上) もあることから, 再生可能エネルギーである太陽光の利用が急務となっている. 過去を振り返ると, 2000 年代に入ってから太陽光発電は急激に増加したが, その利用率はまだ低調と言わざるを得ない. その低調な理由として, 特に「発電コストが高い」ことが挙げられる. 各国で全く状況が異なるが, 太陽光発電のコストは石油火力に対して約 3 倍高い状況 (2014 年: 日本) である.

これらの背景の下, 太陽光発電を普及させるために, メーカーでは「低コスト」で「高効率」な太陽光パネルの開発に躍起になっている.

また, 太陽光エネルギー利用の政策の中でも, 技

* エネルギー技術研究課

術開発目標としては各国が最も重要視しているのがやはり「コスト」である. しかし, 注目したい点として, 実は「コスト」に「高効率」の要素も必要であると言われる. 昨今のシリコン (Si) 系太陽光パネルにおける低コスト競争により, 業界再編などでサプライヤーが疲弊した状況であるものの, 各国の太陽光エネルギー政策のさらなる実現化に向けて, 民学官が一体となって高効率かつ低コスト実現のための要件として, 「新しい原理・構造による超高効率」「新素材」「新構造太陽電池」の観点で議論されている. その技術要素として, 波長変換技術は『NEDO PV2030+²⁾』で次世代太陽電池技術の開発に係る技術として注目されている.

今後も Si 系太陽電池の普及は揺るぎないものと言える. 無論, CIS や薄膜型や新素材太陽電池の開発も継続されると思われる. そのような条件下, Si 系太陽電池のさらなる高効率化を可能とするアプローチとして「波長変換技術」は有力であると認識している. 現在の Si 系太陽電池の変換効率が向上できる技術根拠は, 図 1 のとおりである.

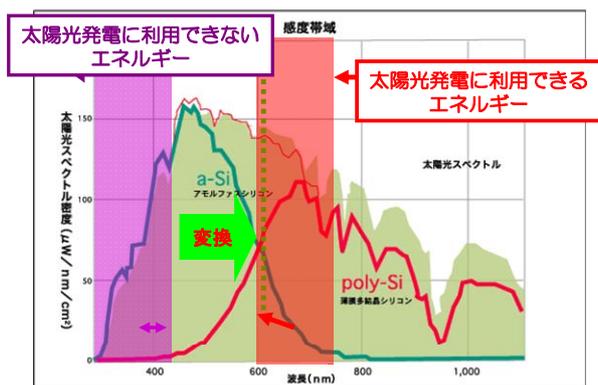


図1 Si系太陽電池の分光感度と太陽光スペクトル

端的に言えば、一般のSi系太陽電池は紫外線による劣化対策のため、紫外・短波長領域に分光感度を持たないことである。ここで注意しておきたい点として、本来、半導体であるシリコンは短波長域を吸収できるのであるが、電池としてパッケージングされたデバイスでは紫外線を吸収（光電変換）しづらいことである。

以上から、本研究では、次世代太陽電池の技術開発要素として、「波長変換技術」に注目し、波長変換機能を担う蛍光体を作製し、その発光特性などを評価した。

2. 実験方法

2.1 試薬原料

出発原料として高純度化学製の硝酸ユウロピウム水和物 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 純度: 99.9%)、アルドリッチ製のβ-ジケトン (4,4,4-トリフルオロ-1-フェニル-1,3-ブタンジオン 純度 97%)、和光純薬工業製のアセトニトリル (純度 99.8%以上) および和光純薬工業製のアンモニア (特級) を採用した。

2.2 錯体蛍光体の調製

まず蛍光錯体を合成するために、発光中心原料である硝酸ユウロピウム水和物と配位子原料であるβ-ジケトンを硝酸ユウロピウム:β-ジケトン = 1:1 (mass%) の比になるように秤量した。それぞれに蒸留水を溶媒として添加して得た各溶液を混合し、アンモニアを滴下して十分に沈降させた後、沈殿物を回収して白熱灯にて1時間乾燥させて蛍光錯体を得た。得られた蛍光錯体にアセトニトリルを溶媒として、蛍光錯体:アセトニトリル = 1:10 (mass%) の比になるように秤量して十

分に混合して蛍光錯体含有塗料を得た。

2.3 特性評価 (紫外線励起蛍光波形測定)

合成した蛍光錯体含有塗料を分光蛍光光度計 (F-4500 型 株式会社日立ハイテクノロジーズ製) を用いて一次元波長測定により励起波長の特定、蛍光スペクトル測定により蛍光ピーク波長の測定を行った。分光計はキセノンランプ光源の光を励起分光器により分光してスリットを透過後に試料に照射、試料により放出された蛍光を蛍光分光器により分光、光電子増倍管でシグナルを増大させた後に検出器によって検出・光学特性を測定した。

3. 結果と考察

本研究では、ユウロピウム (Eu) を選択配位させたケトン基を2つ含む単純構造の蛍光錯体を市販のジケトン溶剤 (構造は図2参照) と硝酸ユウロピウム ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) を原料とし、Eu濃度が約3%となるよう分散混合により調製した。

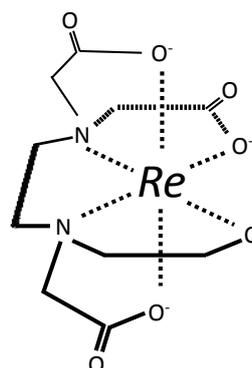


図2 蛍光錯体の構造 (Re: 希土類元素を置換 今回は“Eu³⁺”を配位させた)

これ以外にも水溶性の溶剤による調製などでは各種のチューニング手法^{3,4)}が存在し、白濁させないように注意は必要だが、さまざまな高分子の材料設計が存在する。

作製したジケトン系蛍光錯体は配位子の励起スペクトルに関わらず、紫外励起 (365 nm) を照射すると Eu³⁺特有の赤色蛍光を示した (図3参照)。

次に、実際に作製した蛍光錯体の紫外励起 (365 nm) による発光特性 (PL) を測定した結果は、図4のとおりである。点線の励起スペクトルは広い紫外領域で分布しており、その発光スペクトルは約 612 nm をトップとする鋭いピークを示した。



図 3 錯体蛍光体含有塗料の試作品 (左: UV 未照射 右: UV (365 nm 励起で赤色発光))

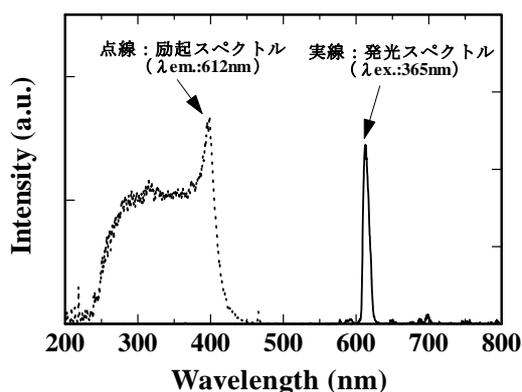


図 4 試作した錯体蛍光体含有塗料の発光 (Photoluminescence) 特性

このとき、太陽電池用波長変換材料として重要な励起スペクトルの特長として、励起スペクトル吸収端が太陽電池の発電感度 (図 1 参照) が始まる約 400 nm と同じ点である。Si 半導体の上面 (太陽光の入射面) に蛍光錯体を配置させた場合、約 400 nm 程度の光が Si 半導体に到達するまでに蛍光錯体が吸収してしまうと本末転倒だからである。

本研究で試作した「蛍光錯体」は、希土類を含有する「希土類錯体」と呼べるものである。つまり、発光原子である希土類を内包した錯体と呼べるからである。特に、紫外線などのエネルギーを照射することで蛍光を発するものを「希土類蛍光錯体」と呼ぶこともある。

そもそも、錯体蛍光体の歴史として、1942 年、Weissman が紫外線励起による Eu^{3+} -β-ジケトナト錯体の可視光発光を発見⁹⁾したことから始まる。その後、産学官問わず、実用研究で猛烈な勢いで開発されている。

Eu^{3+} -β-ジケトナト錯体のユウロピウム (Eu) は希土類元素であり、発光元素と言える。希土類

元素は、周期律表のスカンジウム (Sc) とイットリウム (Y) およびランタン (La) からルテチウム (Lu) までの 17 元素の総称である。周期表において、第 3 族のうちアクチノイドを除く第 4 周期から第 6 周期までの元素である。その中でも、 La から Lu までの 15 元素は 4f 軌道に電子が詰まっていく過程の元素であり、その電子構造は $4f^0-155d^0-10s^1-2$ で表記される。この 15 元素の価電子は 4f 軌道であるが、それより主量子数の大きい 5s, 5p, 5d, 6s 軌道よりも内側にあることから、他の元素のように価電子が最外殻電子とならないために 4f の電子が他の外側の電子によって遮蔽されている。このように、酸素欠陥準位を利用した蛍光体開発^{6,7)}以外に、周囲の元素 (環境) の影響を受けにくい性質を持つことから、優れた発光特性を有する蛍光体として標識、ディスプレイやバイオメディカル⁸⁾などに実用されている。

今回、 Eu^{3+} 蛍光錯体を太陽電池の変換効率向上技術のキー材料として選択した理由は、一般に強蛍光性であることにある。その発光メカニズム^{9,10)}は、次のとおりである。

蛍光錯体の配位子 (ジケトン、フマル酸、マレイン酸等) が紫外光により励起されて励起状態 (S1) になる。ここで、ジケトンはケトン基を 2 つ含む単純構造の分子であり、フマル酸やマレイン酸等は図 2 に示す光学異性体の構造を持つ。そして、項間交差によって三重項状態 (T1) にエネルギーが移動し、さらに Eu^{3+} イオンの励起状態 (5D) にエネルギー移動する。そして、金属の励起状態から基底状態 (7F) に電子が移動する際に蛍光を発する。このとき、 Eu^{3+} イオンに配位している配位子が溶媒中の分子にエネルギー移動して失活することを抑制する役割を担うことから、 Eu^{3+} 蛍光錯体は強い蛍光性を示す訳である。

強発光性を示す Eu^{3+} 蛍光錯体の材料設計は、希土類とともに、配位子の選択がポイントとなる。つまり、吸光度が大きく、励起三重項状態のエネルギーレベルが最低励起エネルギー準位 (5D) より小さく、効率よくエネルギーが移動できること (量子収率) が重要となる。

そして、さらに発光強度を向上させるには、配位子の項間交差 (励起一重項状態→三重項状態) の効率も重要な要素となる。

以上、蛍光錯体は、分子の中心に金属、金属イ

オンが存在し、それを取り囲むように非共有電子対を持つ配位子からなる化合物である¹⁴⁾。本研究では、中心金属イオンとして Eu^{3+} を選択設計したものである。このような錯体の構造は、中心金属の種類とその酸化数、そして取り囲む配位子の性格により決定される。錯体の構造は直線型もあれば、配位子が 10 近く配位したクラスターと呼ばれるものもあり、まさに自由自在に材料設計が可能な素材である。このように、錯体は中心元素に目的の波長で発光しやすい元素 (Eu など) を選択配位させることで、さまざまな蛍光体の材料設計が可能となる。

4. まとめ

以上より、太陽電池用波長変換材料の材料設計として、配位子により発光ピークが変わらないことが重要な要素であり、 Eu を 3% 含有する蛍光錯体含有塗料を作製できた。前述のとおり、蛍光錯体は配位子の吸収により励起され、錯体内のエネルギー移動によって希土類金属にエネルギーが移動して希土類イオンの励起状態から基底状態に戻る際に発光する。 Eu^{3+} 蛍光錯体は、 $4f \rightarrow 4f$ 遷移に基づく発光を発する (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 放射による約 610-615 nm がトップピークを示す)。よって、励起と発光が錯体の異なる部分によって行われているため、蛍光錯体は配位子の分光学的性質に依存した励起スペクトルと、配位子には依存しない中心金属イオンにのみ依存した発光スペクトルを示すことになる。よって、 Eu^{3+} 蛍光錯体は配位子による影響が小さく、 Eu^{3+} 特有の発光スペクトルを示し、発光効率が優れるという特長を持つことから、太陽電池の変換効率向上として有用な材料と言える。

参考文献

- 1) New Economics Foundation, (July 21, 2008) <http://www.neweconomics.org/gen/greennewdealneededforuk210708.aspx>
- 2) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構: “「2030 年に向けた太陽光発電ロードマップ (PV2030) に関する見直し検討委員会」報告書”。2009 年 6 月
- 3) Y. Kawahara et al.: “Synthesis of high brightness submicron $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ red phosphor powders by complex homogeneous precipitation method”, Chem. Mater., 18, p6303 (2006)
- 4) V. Petrykin et al.: “Preparation of submicron $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ red phosphor powders with high emission intensity by complex homogeneous precipitation method”, Proceedings for 13th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence and 2006 International Conference on Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, p273 (2006)
- 5) S. I. Weissman: “Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium”, J. Chem. Phys., 10(4), p214-217 (1942)
- 6) K. Inoue, et al.: “Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO -substituted ZnO powders”, J. Mater. Sci., 41, p1269-1271 (2006)
- 7) K. Inoue et al.: “Fabrication and Cathodo Luminescence of Partially MgO -Substituted ZnO Powders”. J. Ceram. Soc. Jpn., 114(7), p620-623 (2006)
- 8) 袁 景利ほか: “蛍光性希土類錯体の機能化とバイオテクノロジー分野への応用”. 分析化学, 48(12), p1077-1083 (1999)
- 9) 山内修平ほか: “ゾル-ゲルガラスで封止した Eu 錯体含有蛍光薄膜の信頼性向上”. 照明学会誌, 93(11), p790-793 (2009)
- 10) 中村 敦ほか: “EDTA 錯体から作製された $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体粉末”. J. Ceram. Soc. Jpn., 111(2), p142-146 (2003)
- 11) 佐々木陽一ほか: 「錯体化学」, 裳華房, 2009 年 11 月, p204

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います。)