

学位論文 博士（工学）

近紫外→赤色変換 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を
分散したコンポジットの作製・評価と
単結晶シリコン太陽電池への応用

2014年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

磯 由樹

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	磯 由 樹
<p>主論文題目：</p> <p style="text-align: center;">近紫外→赤色変換 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を分散したコンポジットの 作製・評価と単結晶シリコン太陽電池への応用</p>			
<p>(内容の要旨)</p> <p>$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ は近紫外光を赤色光に変換する蛍光体である。可視光の波長より小さな $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子は、光散乱強度が小さく高い透光性を有する。この蛍光ナノ粒子が透明なマトリクスに分散したコンポジットは、近紫外光に対して分光感度の低い単結晶シリコン太陽電池の光電変換効率を向上できる期待がある。この応用には可視域で高い透光性が求められるため、透明なマトリクス中にナノ粒子を凝集しないように分散させる必要がある。取り扱うナノ粒子の表面は、吸着したクエン酸イオンにより負に帯電している。そこで本研究では、静電的な反発を利用してナノ粒子をマトリクス中に良好に分散させることで、透光性の高いコンポジットの作製を検討した。</p> <p>第1章では、従来の研究を概説しながら本研究の背景と目的を述べた。</p> <p>第2章では、本研究で用いた特性評価法を述べた。</p> <p>第3章では、液相法でクエン酸前駆体から合成した YVO_4、$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ および $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の光学特性を比較した。また、バーコート法でこれらのナノ粒子と親水性ポリウレタン樹脂とのコンポジット膜をガラス基板上に作製した。膜試料は可視域で80%以上の透過率を示した。膜中のナノ粒子により近紫外光が吸収された。また、膜試料の蛍光特性は利用したナノ粒子の特性に依存することが示された。</p> <p>第4章では、$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子とシリカとの複合化を検討した。ケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液にナノ粒子を分散させて、ゾルーゲル法で板状コンポジットを作製した。試料は可視域で75%以上の透過率を示し、含有するナノ粒子の蛍光特性を有した。励起波長での光学密度に対して蛍光強度が比例したことから、ナノ粒子の光散乱強度が無視できるほど小さいことが示唆された。</p> <p>第5章では、$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子とシリコン変性アクリル樹脂ナノ粒子との複合化を検討した。これらが分散した水系塗料液を調製し、電気泳動堆積法で透明導電性基板上に膜を作製した。膜厚3 μm の試料は可視域で80%以上の透過率を示した。しかし、膜厚が増大すると樹脂ナノ粒子による可視光の散乱が増大した。蛍光強度と光学密度との関係から、光散乱による蛍光ナノ粒子の励起効率の増大が示唆された。</p> <p>第6章では、$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子波長変換膜の太陽電池への応用を検討した。第3章で作製した膜試料を単結晶シリコン太陽電池に接着して測定を行うことで、波長変換効果が太陽電池の光電変換効率に影響を与えることを明らかにした。</p> <p>第7章では、焼成した $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の蛍光特性を評価した。300 $^{\circ}\text{C}$ の焼成で、蛍光量子効率と光安定性が改善した。前者は励起状態にある Eu^{3+} を失活させる吸着水の除去、後者は光還元能を有するクエン酸イオンの熱分解に起因すると考えられる。一方、400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼成では蛍光強度が低下した。これは、副生成物の生成や表面修飾剤の熱分解による表面欠陥の増大に起因すると推察される。</p> <p>第8章では、結論として本研究を総括し、今後の展望を示した。</p> <p style="text-align: right;">以上</p>			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number	First name Surname Yoshiki Iso
Title	Fabrication and Characterization of Composites Containing Near-UV to Red Converting $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles and Their Application to Monocrystalline Silicon Photovoltaic Module	
Abstract	<p>$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ converts near-UV light to red light. Its nanoparticles whose sizes are less than wavelength of the visible light shows high transparency owing to low light scattering intensity. Composites of the nanoparticles and a transparent matrix have a potential to enhance photoelectric conversion efficiency of monocrystalline silicon photovoltaic (c-Si PV) modules with low spectral response in the near-UV region. High transparency in the visible region is needed for this application. Therefore, nanoparticles must be dispersed in a transparent matrix without their aggregation. The surface of the nanoparticles is negatively charged by adsorbed citrate ions. In this study, highly transparent composites containing well-dispersed nanoparticles in a matrix are fabricated by taking advantage of electrostatic repulsion.</p> <p>Chapter 1 describes the background and purposes of this study.</p> <p>Chapter 2 describes the methods for characterization.</p> <p>Chapter 3 describes optical properties of YVO_4, $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$, and $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles prepared from citrate precursors by wet synthesis. Moreover, composite films of the nanoparticles and hydrophilic polyurethane resin were fabricated on glass substrates by barcoating method. The film samples showed transmittance $>80\%$ in the visible region. On the other hand, nanoparticles in films absorbed near-UV light. Photoluminescence properties of the film samples depend on the used nanoparticles.</p> <p>Chapter 4 describes the composite of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and silica. Monolithic composites were fabricated from tetramethylammonium silicate aqueous solution and the nanoparticles by sol-gel method. The samples showed transparency $>75\%$ in the visible region and photoluminescence properties of the nanoparticles. The proportional relationship between photoluminescence intensity and optical density at excitation wavelength indicates that light scattering intensity of the nanoparticles is negligibly low.</p> <p>Chapter 5 describes the composite of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and silicone-modified acrylic resin nanoparticles. Films were fabricated on transparent conductive substrates by electrophoretic deposition. The $3\ \mu\text{m}$ thick film showed transparency $>80\%$ in the visible region. However, light scattering intensity of the resin nanoparticles increased with increasing the thickness. The relationship between photoluminescence intensity and the optical density indicates enhancement of the excitation efficiency for the fluorescence nanoparticles.</p> <p>Chapter 6 describes the application of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle film to a photovoltaic module. Effects of the wavelength conversion on the photoelectric conversion efficiency was revealed from measurement of a c-Si PV module attached with samples prepared in Chapter 3.</p> <p>Chapter 7 describes the investigation on photoluminescence properties of annealed $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. Annealing at $300\ \text{°C}$ improved photoluminescence quantum efficiency and photostability. This is attributed to elimination of adsorbed water which quenches excited Eu^{3+} and decomposition of the citrate ion with photoreducibility. However, the photoluminescence intensity decreased at $\geq 400\ \text{°C}$. This might be attributed to formation of byproducts and increase in surface defects due to decomposition of the surface modifier.</p> <p>Chapter 8 summarizes the results of this study and further prospect.</p>	