学位論文　博士（工学）

近紫外→赤色変換 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$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

目次

第1章　序論
1.1 ナノ蛍光体
1.1.1 ナノ蛍光体の特徴 … 1
1.1.2 液相法によるナノ蛍光体の合成 … 2
1.2 ナノ蛍光体を利用した波長変換膜
1.2.1 ナノ蛍光体波長変換膜に求められるマトリクスの特性 … 2
1.2.2 作製方法
1.2.2.1 ナノ蛍光体の分散設計方法 … 3
1.2.2.2 成膜方法 … 3
1.2.3 応用への期待 … 8
1.3 太陽電池用波長変換膜に利用できるナノ蛍光体の選定 … 12
1.4 近紫外光を赤色光に変換する $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体
1.4.1 ドープ型 YVO_4 蛍光体 … 14
1.4.2 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$蛍光体の蛍光特性 … 14
1.4.3 合成方法 … 15
1.5 本論文の研究目的と各章の概要 … 16
第 1 章の参考文献 … 19

第2章　特性評価方法
2.1 結晶特性評価
2.1.1 粉末 X 線回折法(XRD)による結晶構造の同定 … 32
2.1.2 Scherrer 法による結晶子径の算出 … 32
2.2 蛍光 X 線分析法(XRF)による組成分析 … 33
2.3 試料の形態観察
2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)による試料の観察 … 34
2.3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による試料の観察 … 34
2.3.3 光学顕微鏡による膜試料の観察 … 35
2.4 N_2 ガス吸着法による比表面積測定および一次粒子径の算出 … 35
2.5 液中に分散したナノ粒子の特性評価
2.5.1 動的光散乱法(DLS)による流体力学的粒子径分布の測定 … 35
2.5.2 レーザードップラー法によるゼータ電位の測定 … 36

2.6 Fourier 変換赤外(FT-IR)分光光度計による赤外吸収スペクトルの測定 … 36
2.7 Raman 顕微鏡による Raman スペクトルの測定 … 37
2.8 紫外可視(UV-vis)透過・吸収スペクトルの測定
2.8.1 拡散反射法による粉末試料の吸収スペクトルの測定 … 37
2.8.2 板状試料の透過スペクトルの測定 … 38
2.9 蛍光特性評価
2.9.1 蛍光(PL)および励起(PLE)スペクトルの測定 … 38
2.9.2 蛍光量子効率の測定 … 39
2.9.3 連続的な励起光照射下における光安定性の評価 … 40
第 2 章の参考文献 … 40

第3章 バーコート法による YVO_4 系ナノ粒子/ポリウレタン樹脂ナノコンポジット膜の作製と特性評価
3.1 緒言
3.1.1 無色透明な $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ ナノ蛍光体波長変換膜の作製 … 41
3.1.2 研究目的 … 41
3.2 実験方法
3.2.1 使用した試薬 … 42
3.2.2 試料の作製
3.2.2.1 ナノ粒子乾燥粉末試料の作製 … 45
3.2.2.2 波長変換膜試料の作製
3.2.2.2.1 成膜用塗料の調製 … 45
3.2.2.2.2 ナノコンポジット膜試料の作製 … 47
3.3 結果および考察
3.3.1 YVO_4 系ナノ粒子の特性評価
3.3.1.1 XRD による結晶構造の同定 … 48
3.3.1.2 XRF による元素比分析と XRD による格子面間隔の測定 … 48
3.3.1.3 粒子径の評価 … 50
3.3.1.4 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の分析 … 54
3.3.1.5 UV-vis 吸収特性の比較 … 55
3.3.1.6 蛍光特性の比較 … 56
3.3.2 ナノコンポジット膜試料の特性評価
3.3.2.1 TEM による粒子形態の観察 … 58

3.3.2.2 Bi^{3+}および Eu^{3+}のドープの有無による光学特性比較 … 59
3.3.2.3 Bi^{3+}含有量の違いによる光学特性比較 … 62
3.3.2.4 膜厚の違いによる光学特性比較 … 64
3.4 結言 … 68
第 3 章の参考文献 … 69

第4章 ゾルーゲル法による板状 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体/シリカナノコンポジットの作製と特性評価
4.1 緒言
4.1.1 化学的に安定なシリカとの複合化の検討 … 71
4.1.2 研究目的 … 72
4.2 実験方法
4.2.1 使用した試薬 … 73
4.2.2 ゾルの調製および板状ナノコンポジットの作製 … 73
4.3 結果および考察
4.3.1 ゾル中におけるナノ蛍光体の流体力学的粒子径 … 75
4.3.2 TEM によるナノコンポジット中の粒子形態観察 … 76
4.3.3 XRD によるナノコンポジットの結晶性評価 … 77
4.3.4 FT-IR スペクトルによるナノコンポジット中の有機種分析 … 79
4.3.5 ナノコンポジットの透過スペクトル … 82
4.3.6 ナノコンポジットの蛍光特性 … 83
4.3.7 ナノコンポジットの光安定性 … 86
4.4 結言 … 87
第 4 章の参考文献 … 89

第5章 電気泳動堆積法による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体/シリコーン変性アクリル樹脂ナノコンポジット膜の作製と特性評価
5.1 緒言
5.1.1 化学的に安定かつ柔軟なシリコーン変性アクリル樹脂との複合化の検討 … 91
5.1.2 電気泳動堆積法 … 91
5.1.3 研究目的 … 92
5.2 実験方法
5.2.1 使用した試薬 … 93

5.2.2 膜試料の作製
5.2.2.1 塗料液の調製 … 93
5.2.2.2 電気泳動堆積法による膜試料の作製 … 93
5.3. 結果および考察
5.3.1 ナノ蛍光体および樹脂ナノ粒子の流体力学的粒子径およびゼータ電位の評価 … 95
5.3.2 FT-IR スペクトルによる堆積物の同定 … 97
5.3.3 ナノコンポジット膜の顕微鏡観察 … 99
5.3.4 堆積時間に対する膜厚と組成比の変化 …101
5.3.5 膜厚に対する透過率の変化 …102
5.3.6 膜厚に対する蛍光特性の変化 …104
5.3.7 ナノコンポジット膜の光安定性 …106
5.4 結言 …107
第 5 章の参考文献 …109

第6章 無色透明な $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の太陽電池への応用
6.1 緒言
6.1.1 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の単結晶シリコン太陽電池への応用 …111
6.1.2 研究目的 …111
6.2 実験方法
6.2.1 使用する波長変換膜試料 …111
6.2.2 測定および解析方法 …112
6.3. 結果および考察
6.3.1 ナノ粒子への Bi^{3+}および Eu^{3+}のドープの有無による太陽電池特性比較 …114
6.3.2 ナノ粒子の Bi^{3+}含有量の違いによる太陽電池特性比較 …117
6.3.3 膜厚による太陽電池特性比較 …117
6.4 結言 …121
第 6 章の参考文献 …122

第7章 クエン酸イオンで修飾された $YVO_4:Bi^{3+}:Eu^{3+}$ナノ蛍光体の焼成による蛍光量子効率および光安定性の改善の検討
7.1 緒言
7.1.1 水中で合成されたクエン酸イオン修飾 $YVO_4:Bi^{3+}:Eu^{3+}$ナノ蛍光体の問題点 …123
7.1.2 焼成による蛍光特性の改善 …123

7.1.3 研究目的 …123
7.2 実験方法
7.2.1 ナノ蛍光体粉末試料およびナノコンポジット膜試料の焼成 …124
7.2.2 測定および解析方法
7.2.2.1 蛍光寿命の測定 …124
7.2.2.2 蛍光強度の温度依存性の評価と解析 …124
7.2.2.3 電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの測定 …125
7.3. 結果および考察
7.3.1 ナノ蛍光体粉末試料の焼成
7.3.1.1 焼成による蛍光特性の変化 …125
7.3.1.2 焼成による組成・結晶性・粒子径への影響 …127
7.3.1.3 焼成による UV-vis 吸収特性の変化 …135
7.3.1.4 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の熱分解の評価 …137
7.3.1.5 蛍光強度の温度依存性解析による表面欠陥生成の考察 …141
7.3.1.6 焼成による光安定性の変化 …141
7.3.2 ナノ蛍光体/シリコーン変性アクリル樹脂ナノコンポジット膜試料の焼成
7.3.2.1 焼成による膜形態の変化の観察 …143
7.3.2.2 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の熱分解の評価 …144
7.3.2.3 焼成による透過率の変化 …146
7.3.2.4 焼成による蛍光特性の変化 …146
7.4 結言 …149
第 7 章の参考文献 …151

第8章 結論および展望
8.1 本研究で得られた結論 …153
8.2 課題の抽出と研究の展望 …155
第 8 章の参考文献 …158

本研究に関する発表 …160
謝辞 …163

第 1 章 序論

1.1 ナノ蛍光体

1.1.1 ナノ蛍光体の特徴

一般的に、100 nm よりも小さな無機蛍光体微粒子をナノ蛍光体という。その研究の歴史は比較的浅く、過去 20 年程度で急速な発展が見られた。ナノサイズの蛍光体はミクロンサイズのバルク粒子よりも表面積が著しく大きいため、その蛍光特性は表面による影響を受けやすい。表面欠陥は非輻射遷移確率を増大させる非発光中心であり、蛍光量子効率を低下させる。そのため、従来はミクロンサイズの蛍光体粒子がさかんに研究開発され、実用化されてきた。しかし、1994 年に Bhargava らがナノサイズの ZnS:Mn^{2+}粒子について 18%と比較的高い蛍光量子効率を報告したことが契機となり、ナノ蛍光体が注目されるようになった[1-1]。このときには粒子表面をメタクリル酸で修飾しており、ダングリングボンドの除去により非輻射遷移を抑制している。また、粒子半径が励起子の Bohr 半径より小さく量子閉じ込め効果が発現し、バンド間または表面の再結合に関わる遷移よりも Mn^{2+}へのエネルギー遷移が速くなったために、高い蛍光量子効率が得られたと考えられている。電子ー正孔対が局在化する閉じ込め効果や、バンド状のエネルギー準位が離散化するサイズ効果といった量子的現象は、従来のバルク粒子では見られなかった現象であった。このような量子ドットの登場以来、様々な材料系のナノ蛍光体が盛んに研究されるようになり、それに伴い合成の手法も多岐にわたるようになった。また、粒子表面に有機分子を配位させる表面修飾のほか、無機材料のシェルを成長させてコアシェル型構造を作製するなど、表面欠陥の除去によるナノ蛍光体の高発光効率化についても多く検討されている[1-2,3]。

ナノ蛍光体の特徴には、先述した表面効果の大きさと励起子 Bohr 半径よりも小さな半導体微粒子に発現する量子的効果に加え、高い透光性が挙げられる。Rayleigh の理論によれば、強度 I_i の光がナノ粒子に入射する場合の光散乱強度 I_s は式(1-1)で記述される[1-4]。

$$I_s = \frac{8\pi^4 N_m a^6}{\lambda^4 r^2}\left|\frac{m^2-1}{m^2+1}\right|^2\left(1+\cos^2\theta\right)I_i \tag{1-1}$$

ここで、N_m は分散媒の屈折率、a は粒子直径、λ は入射光の波長、m は N_p を粒子の屈折率として N_p/N_m、r は観測点と粒子との距離、θ は散乱角である。式(1-1)から、光散乱強度は粒子径の 6 乗に比例し、光の波長の 4 乗に反比例することがわかる。バルク粒子あるいはサブミクロンサイズの粒子は可視光の波長と同等以上の大きさである。これらを用いた膜や分散液は、粒子による可視光の散乱強度が大きいために、不透明である。一方、入射光の波長に対して約 10 分の 1 よりも小さいナノ蛍光体の光散乱強度は、無視できるほど小さい。とくに、

粒子径が約 50 nm よりも小さい場合には、見た目に透明度の高い分散体が得られるとされる[1-5]。さらに、無機材料は有機色素や金属錯体などよりも熱的・光化学的に安定であり、これは耐久性の観点から実用上の大きな利点となる。ナノ蛍光体はその蛍光特性、透光性および耐久性を活かして、バイオイメージング、LED などの固体照明、および太陽電池分野などへの応用が期待されている[1-6–10]。

1.1.2 液相法によるナノ蛍光体の合成

ナノ粒子の合成法はトップダウン型とボトムアップ型に大別される[1-11]。トップダウン型はミクロンサイズの粒子をボールミルなどで破砕してその粒子径を小さくするので、物理的応力により結晶に歪みが生じやすい。結晶性の低下によって蛍光強度が低下するため、トップダウン型は蛍光体を扱う上では望ましくない手法といえる。したがって、高い蛍光強度を示すナノ蛍光体は、原子やイオンから粒子を組み立てるボトムアップ型により合成される。ボトムアップ型の化学的手法は、化学気相成長(CVD)法などの気相法と共沈法やソルボサーマル法などの液相法に分類される。液相法では液相を反応場とした粒子の核生成および成長を経て、ナノ蛍光体が分散したコロイド溶液が得られる。表面修飾剤などによるナノ蛍光体の表面状態の制御や、シェル原料の添加によるコアシェル型構造の作製、樹脂などとナノ蛍光体を複合化した透明なナノコンポジットの作製など、液相中に分散したナノ蛍光体の凝集を抑制しながら機能の付与や加工が比較的容易に行える特徴がある。

1.2 ナノ蛍光体を利用した波長変換膜

1.2.1 ナノ蛍光体波長変換膜に求められるマトリクスの特性

ナノ蛍光体は用途に応じて適切な形態に加工され、そのひとつに膜がある。ナノ蛍光体のみを堆積させて作製した波長変換膜は、ナノ蛍光体の分散液を基板上に塗布して乾燥や焼成を施すことで得られる。しかし、この膜はナノ蛍光体が露出しており、柔軟性にも欠ける。そこで、ナノ蛍光体膜に耐傷性、耐湿性あるいは柔軟性といった様々な機能を付与するために樹脂などと複合化される。ナノ蛍光体を分散させるマトリクスは、次のような条件を満たすことが望ましい。

A) ナノ蛍光体の励起・蛍光波長域において吸収を持たない。
B) ナノ蛍光体が凝集せずに分散できる。
C) 想定する利用環境や目的に応じた特性を備える。
D) 材料や膜の作製プロセスが低環境負荷、安全かつ低コストである。

A)は波長変換膜の蛍光量子効率の低下に関わるため重要である。マトリクスには励起光や蛍光を透過する材料が求められる。B)は膜の透明性を維持するために重要である。ナノ蛍光体の分散制御には、適切なマトリクスの選択のほか、ナノ蛍光体にも樹脂との親和性を高めるための修飾剤を利用した表面設計を施すことが重要となる。C)については、化学的安定性、電気的特性、機械的特性、柔軟性などを考慮した上で適切なマトリクスを選択する必要がある。D)は実験室レベルに留まらず、工業化や実用化を実現するためにクリアすべき課題である。

1.2.2 作製方法

1.2.2.1 ナノ蛍光体の分散設計方法

ナノ蛍光体の高い透光性を損なわずに膜を作製するため、膜中でのナノ蛍光体の凝集を防ぐ必要がある。しかし、ナノ粒子では比表面積が大きいため表面エネルギーが大きく、凝集しやすい。ナノ蛍光体が凝集せずに分散した塗料を調製するには、そのための表面修飾剤を利用した分散設計をナノ蛍光体に施す必要がある[1-12]。

液相法で得たナノ粒子には、分散媒や添加剤が表面に吸着し分散剤として機能する。別の分散媒への置換や樹脂などとの複合化を行う際には、周辺環境の変化によりナノ粒子が凝集しやすい。そのため、ナノ粒子にあらかじめ適切な分散剤を吸着させる、あるいは相間移動を利用した表面改質を行うなどにより凝集を抑制する必要がある[1-13–18]。非極性・低極性物質中では立体障害による反発力を、極性物質中では静電反発力を利用した分散設計が施される。立体障害には、高分子や界面活性剤のアルキル鎖などを利用する。一方、ナノ粒子が水中で静電反発力を得るための修飾剤には、プロトン化・脱プロトン化により電荷を帯びるアミノ基やカルボキシル基などを持つ分子が用いられる。水中のナノ粒子の静電反発力は表面電位で変化するので、分散媒の pH の調整による制御が必要である。

1.2.2.2 成膜方法

Table 1-1 にウェットプロセスによる方法で作製されたナノ蛍光体波長変換膜の報告例を示す。作製方法としては、キャスト法[1-19–26]、ディップコーティング[1-27–30]、スピンコーティング[1-31–43]、スクリーン印刷[1-44,45]、インクジェット印刷[1-46–48]、スプレー堆積法[1-49]、交互積層法[1-50]、エレクトロスピニング[1-51–54]、電気泳動堆積法[1-55–57]、ソフトリソグラフィ[1-58,59]、鋳型成型法[1-60–63]、Langmuir–Blodgett 法[1-64–66]など様々な手法が知られている。ナノ蛍光体を樹脂などのマトリクスと複合化したナノコンポジット膜が多く作製されており、その中には高い透明性を有する膜も報告されている。その場合、親

水性ナノ粒子と親水性樹脂の poly(vinyl alcohol)との複合化や、親油性ナノ粒子と親油性樹脂の polyisobutylene との複合化など、ナノ蛍光体の凝集を防ぐためにナノ蛍光体、樹脂、および使用する溶剤との間で高い親和性を有するような設計が塗料になされている[1-46,47]。

Table 1-1 Nanophosphor films and their fabrication methods.

Nanophosphor	Matrix	Solvent	Method	Ref.
CdSe	SBS	DMF/toluene	casting	[1-19]
CdSe/CdS	polydimethylsiloxane	toluene	casting	[1-20]
$Y_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$	PVP	isopropanol	casting	[1-21]
$Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS$	copolymer*	water	casting	[1-22]
CdS	PVA	toluene/chloroform	casting	[1-23]
ZnS	PMMA	toluene	casting	[1-24]
ZnO	PS	chloroform	casting	[1-25]
InP/ZnS	LDH	water	casting	[1-26]
YVO_4:A (A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+})	-	water/ethanol	dip coating	[1-27]
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	-	water/ethanol	dip coating	[1-28]
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	-	isopropyl alcohol /acetylacetone /nitric acid	dip coating	[1-29]
CdZnS:Cu	ORMOSIL	methanol	dip coating	[1-30]
ZnO:Mg	-	2-propanol/water	spin coating	[1-31]
HgTe	MeLPPP	toluene	spin coating	[1-32]
GaN	MEHPPV	toluene	spin coating	[1-33]
$(Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$	polyfluorene	toluene	spin coating	[1-34]
ZnO	PS-PMMA	toluene	spin coating	[1-35]
CdSe/ZnS	poly(N-vinylcarbazole)	chlorobenzene	spin coating	[1-36]
CdS	P3HT	chlorobenzene	spin coating	[1-37]
$YVO_4:Eu^{3+}$	-	THF	spin coating	[1-38]
Si	PS	chlorobenzene	spin coating	[1-39]
$YVO_4:Sm^{3+}$, $YVO_4:Sm^{3+},Eu^{3+}$	-	ethanol	spin coating	[1-40]

CdS	silica	water/ethanol /TEOS/HCl	spin coating	[1-41]
CdSe	silica	mehtanol/ethanol	spin coating	[1-42]
$CuInS_2$/ZnS	PMMA	hexane/toluene	spin coating, doctorblading	[1-43]
$Y(V, P)O_4:Eu^{3+}$, $Y(V, P)O_4:Tm^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$	-	2-methoxyethanol, organic vehicle	screen printing	[1-44]
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	-	ethanol	screen printing	[1-45]
CdTe	PVA	water/ethylene glycol	ink-jet printing	[1-46]
CdSe/ZnS	PIB	hexane/octane	ink-jet printing	[1-47]
$LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $LaPO_4:Eu^{3+}$	-	ethanol/methanol	ink-jet printing	[1-48]
$YVO_4:Eu^{3+}$	-	water, methanol	spray deposition	[1-49]
CdSe/ZnS	$(PAH/PSS)_n$PAH/QD /$(PAH/PSS)_n$/PAH	water	layer-by-layer	[1-50]
$Gd_2O_3:Eu^{3+}$	PMMA	DMF	electrospining, casting	[1-51]
CdSe/CdS	poly(L-lactic acid)	-	electrospinning	[1-52]
YVO_4:Ln, $YP_{0.8}V_{0.2}O_4$:Ln (Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+})	-	-	electrospinning	[1-53]
CdSe/CdS	PVA	Water	electrospinning	[1-54]
Si	-	Alcohol	EPD	[1-55]
CdS, CdTe	poly(vinyl acetate -co-crotonic acid)	Water	EPD	[1-56]
ZnO	-	isopropyl alcohol	EPD	[1-57]
$YVO_4:Eu^{3+}$	-	water, ethanol	soft lithography	[1-58]
$Y_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$	-	Ethanol	soft lithography	[1-59]
ZnO	PBMA	-	molding	[1-60]
ZnS	DMAA	-	molding	[1-61]
$YAG:Ce^{3+}$	(1,4-butanediol)	1,4-butanediol	molding	[1-62]

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(water)	water	Molding	[1-63]
CdS:Cu	-	chloroform, water	Langmuir–Blodgett	[1-64]
CdS/ZnS	-	chloroform, water	Langmuir–Blodgett	[1-65]
CdS	-	chloroform, water	Langmuir–Blodgett	[1-66]

SBS: polystyrene-b-polybutadiene-b-polystyrene; PVP: polyvinylpyrrolidone; PVA: poly(vinylalcohol);

PMMA; poly(methyl methacrylate); PS: polystyrene; LDH: layered double hydroxides;

ORMOSIL: organic modified silica; MeLPPP: methyl-substituted ladder-type poly(paraphenylene);

MEHPPV: poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]; P3HT: poly(3-hexylthiophene-2,6-diyl);

PIB: polyisobutylene;PAH: poly(allylamine hydrochloride); PSS: poly(sodium 4-styrenesulfonate);

PBMA: poly(n-butyl methacrylate); DMAA: N,N'-dimethylacrylamide; DMF: dimethylformamide; THF: tetrahydrofuran;

TEOS: tetraethyl orthosilicate; EPD: electrophoretic deposition.

*: poly(acrylic acid-butylacrylate-methylmethacrylate) random co-polymer.

塊状や板状など、厚みのある形態の試料は鋳型成型法で作製される。鋳型成型法を利用した報告を Table 1-2 に示す。モノマーの重合を利用する場合、あらかじめ合成したナノ蛍光体を重合開始剤が溶解したモノマーに分散させて、鋳型中で加熱または紫外光照射により樹脂を重合する手法がとられている。モノマーは透明性に優れたメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ラウリルがよく用いられる[1-67–73]。とくに、後者は $C_{12}H_{25}$ のアクリル鎖を有するために非極性・低極性物質中で良く分散するナノ蛍光体との複合化に適している[1-67,69,73]。また、シリコーン樹脂と複合化する場合は、トルエンやクロロホルムなどへ分散させたナノ蛍光体を樹脂の原液と混合し、分散媒を揮発除去させてから鋳型中で加熱硬化させる[1-74–76]。シリコーン樹脂は透明性、耐候性、耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性などに優れ、LED 用の封止剤としてよく利用される[1-77]。

Table 1-2 Bulky and thick nanocomposites of nanophosphor and polymer.

Nanophosphor	Matrix	Initiator	Curing	Shape	Ref.
CdS/ZnS, CdSe/ZnS	PLMA	AIBN	heat	bulk	[1-67]
$ZnS:Mn^{2+}$	PMMA	AIBN	heat	bulk, plate	[1-68]
$YVO_4:Eu^{3+}$	PMMA, PLA	TPO	UV	plate	[1-69]
$CeF_3:Tb^{3+}$	PMMA	TPO	UV	plate	[1-70]
$NaYF_4:Yb^{3+}$, Er^{3+} (Tm^{3+})	PMMA	TPO	UV	plate	[1-71]
$YAG:Ce^{3+}$	P(MMA-co-PMAA)	DEAP	UV	plate	[1-72]
CdSe/CdS/CdZnS/ZnS	P(LMA-co-EGDM)	Darocure 4265	UV	plate	[1-73]
CdSe/CdS/ZnS	silicone resin	-	heat	(LED device)	[1-74]
CdSe/ZnS/CdSZnS, CdSe/CdS/ZnS/CdSZnS	silicone resin	-	heat	(LED device)	[1-75]
CdSe/CdS/CdZnS/ZnS	silicone resin	-	heat	(LED device)	[1-76]

PLMA: poly(lauryl methacrylate); PMMA: poly(methyl methacrylate); PLA: poly(lauryl acrylate);

P-: poly-; MMA: methyl methacrylate; LMA: lauryl methacrylate; EGDM: ethylene glycol dimethacrylate;

AIBN: azobisisobutyronitrile; TPO: 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide;

DEAP: 2,2-diethoxyacetophenone.

多く利用されるマトリクスは高分子などの有機物であるが、無機物も用いられている。無機材料は熱的・化学的安定性や高機械強度などの点で有機物より優れた特性を持つ。代表的な無機材料としてシリカが挙げられる。シリカは紫外域から近赤外域にかけて高い透光性を有するため、ナノ蛍光体の蛍光特性が損なわれずに波長変換材料を作製できる。シリカにナノ蛍光体を分散させたナノコンポジットの報告を Table 1-3 に示す。シリカを作製するためにはアルコキシドの縮重合によるゾルーゲル法がよく利用され、様々なナノ蛍光体を分散させた膜状や板状のナノコンポジットが作製されている。

Table 1-3 Bulky and thick nanocomposites of nanophosphor and silica.

Nanophosphor	Matrix	Silicate reagent	Catalyst	Shape	Ref.
ZnO	silica	TEOS	HCl	monolith	[1-78]
CdS	silica	TEOS	HCl	bulk, fiber	[1-79]
ZnSe	silica	TEOS	HCl	bulk	[1-80]
CdS	silica	TEOS	HCl/APTES	plate	[1-81]
CdSe/ZnS	silica	TMOS	ammonia	monolith	[1-82]
$Zn_xCd_{1-x}S$	ureasilicate	TEOS	ammonia	plate	[1-83]
CdSe/CdS/ZnS	silica	TEOS	propylamine	monolith	[1-84]

TEOS: tetraethylorthosilicate; TMOS: tetramethylorthosilicate; APTES: 3-aminopropyltriethoxysilane.

1.2.3 応用への期待

Table 1-1 で示したナノ蛍光体を利用した波長変換膜は、固体照明やディスプレイなどの光電子機能デバイス、バイオアッセイ用蛍光センシングデバイス、遠距離通信用導波路、シンチレータ、太陽電池など多岐にわたる分野への応用が提案されている。近年ではとくに白色 LED や太陽電池用波長変換材料としての利用が注目されている。

A. 白色 LED

Fig. 1-1 に示すように、一般的な青色光源を用いた白色 LED は、青色に発光する InGaN チップと、青色光で励起されて黄色~黄緑色に発光する YAG:Ce^{3+}とで構成されている。この白色 LED は、両者の発光を外部へ取り出すことで白色光を得ている。YAG:Ce^{3+}のバルク粒子を用いた波長変換膜の光取り出し効率は低いという指摘がある[1-85]。例えば膜の表側から励起光を当てて裏側から蛍光を測定すると、膜厚を増大させると蛍光強度の増大が頭打ちになる現象が見られる。これは光がミクロンサイズの粒子により強く散乱されるためである。一方、YAG:Ce^{3+}のナノ粒子を用いた波長変換膜の蛍光強度は膜厚に比例して増大する[1-62]。これはナノ蛍光体の光散乱強度が著しく小さいためである。既存の蛍光体の代わりに YAG:Ce^{3+}ナノ蛍光体を用いることで光取り出し効率を改善できれば、白色 LED の発光効率の向上が期待できる。これと同様に、近紫外光励起用 RGB 型白色 LED でもナノ蛍光体の応用が検討されている[1-63]。

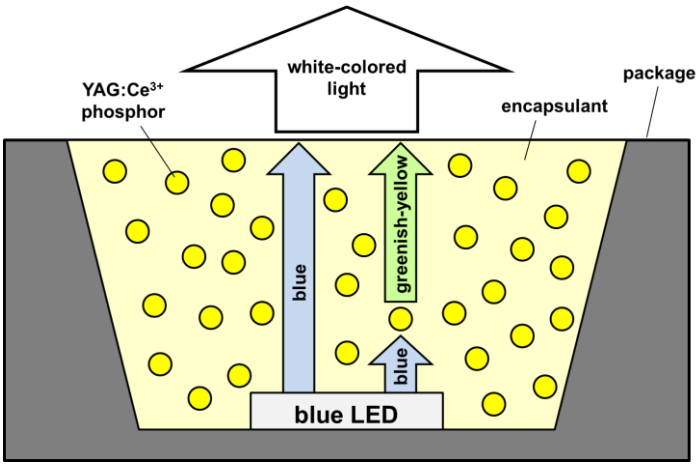


Fig. 1-1 Structure of a typical white LED using YAG:Ce^{3+}.

B. 太陽電池用波長変換材料

ナノ蛍光体を利用した波長変換膜の応用展開のひとつとして、近年太陽電池の高効率化技術が注目されている[1-8,10,86–89]。結晶シリコンを材料とする太陽電池は *p-n* 単接合を利用して 1954 年に最初に開発され、かつ現在において最も普及している太陽電池である[1-90]。これは毒性元素を用いず、原料となるケイ素が地中に豊富に存在し、また半世紀以上にわたる研究開発から性能と信頼性においても優れているためである。Shockley と Queisser は、6000 K の黒体放射に対して 1.1 eV のバンドギャップを持つ単接合セルを 300 K で用いたとき、非輻射過程による電子ー正孔対の生成および再結合がないとすると、光電変換効率の最大値は ~30%であると見積もった[1-91,92]。これは 1.1 eV のバンドギャップを持つ結晶シリコンを利用した太陽電池の理論限界値に相当する。Fig. 1-2 に太陽光スペクトルおよび市販の単結晶シリコン太陽電池の分光感度を示す。太陽電池の光電変換効率には、光吸収層のバンドギャップによる制限、熱的なエネルギー損失、反射、あるいは保護材による吸収などに起因する波長依存性がある[1-93]。実際の光電変換効率はこれらの要因によって理論限界値よりも低くなり、現在得られている最大値は 24%である[1-94]。とくに、太陽光に含まれる近紫外光および近赤外光を発電に有効利用できないため、これらの発電効率の低い波長の光をより効率の高い波長の光へ変換することで光電流が増大し、光電変換効率を改善できる。太陽電池用波長変換材料は、その波長変換特性の違いにより、短波長を長波長へ変換する下方変換型と、長波長を短波長へ変換する上方変換型に大別される[1-95,96]。

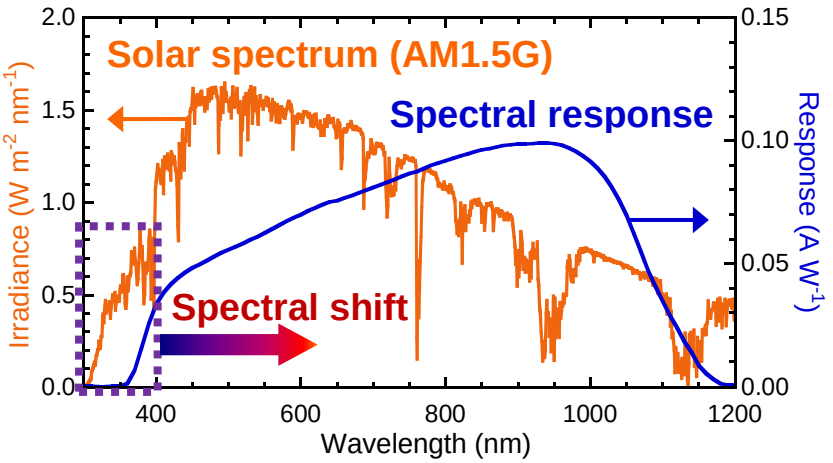


Fig. 1-2 Solar spectrum and spectral response of a commercial monocrystalline silicon solar cell module.

下方変換型は、吸収した 1 つの光子を 1 つの光子に変換するダウンシフトと、複数の光子に変換するダウンコンヴァージョンにさらに分類される。ダウンシフトは 1979 年に Hovel らによって最初に提案された、最も単純な太陽電池用波長変換技術の原理である[1-97]。これは蛍光体の基本的な特性である多格子緩和による熱的なエネルギー損失に起因した Stokes シフトを利用するものであり、比較的発電効率の低い 500 nm より短い青色や近紫外光を発電効率の高いより長波長側の可視光へと変換する。一方、ダウンコンヴァージョンは量子切断効果による多光子生成を利用する。単結晶シリコンのバンドギャップは 1.1 eV であるために ~1100 nm の近赤外光を吸収したときの熱的なエネルギー損失が少なく、光電変換を効率よく行える。しかし、近紫外域や青色域の 1 光子当たりのエネルギーに比較し、近赤外域の 1 光子がもつエネルギーはずっと小さい。短波長の光子と長波長の光子との間のエネルギー差による損失を抑制するには、吸収した高いエネルギーをもつ 1 光子を複数の低いエネルギーをもつ光子へ変換することが有効である。ダウンコンヴァージョンを利用すると、結晶シリコン太陽電池セルの光電変換効率の理論限界は、38.6%まで上昇すると見積もられている[1-98]。熱的なエネルギー損失の抑制という観点から、単結晶シリコンのバンドギャップに近い~1000 nm で発光する 3 価希土類イオンの Yb^{3+}などを発光中心とした蛍光体の利用が提案されている。ダウンコンヴァージョンでは、光を吸収して発光中心へエネルギー移動させるための励起中心を共ドープする。希土類イオン間のエネルギー移動を利用するものとしては、Tb^{3+}→Yb^{3+}[1-99]、Tm^{3+}→Yb^{3+}[1-100]、Pr^{3+}→Yb^{3+}[1-101]、Er^{3+}→Yb^{3+}[1-102]、Ho^{3+}→Yb^{3+}[1-103]などが提案されている。しかし、これらの利用により表面での光の反射や蛍光の回収ロスを

上回るだけの波長変換効果を得ることは困難である[1-96]。いずれも希土類イオンの f–f 遷移による吸収を利用しており、禁制遷移のため吸収強度が弱いことに加えてピーク幅が狭く、太陽光を効率よく吸収できない。したがって、許容遷移でブロードかつ強い吸収で励起できる材料の利用が望ましい[1-104]。そのような特性を示すものとしては、Ce^{3+}→Yb^{3+}[1-105,106]や Bi^{3+}→Yb^{3+}[1-107,108]が提案されている。Ce^{3+}と Bi^{3+}はそれぞれ許容の f–d 遷移と s–p 遷移により励起するために、太陽光を効率よく吸収できる。ただし、Yb^{3+}は OH 基の振動に起因した非輻射緩和によるエネルギー損失が発生する[1-109,110]。そのため、比表面積の大きなナノ蛍光体は表面の吸着水などの影響を強く受け、実際には近赤外光を得ることが困難である。また、原理的には 100%を超える蛍光量子効率を得られる可能性があるが、その測定は実際には困難である。現状では励起中心から発光中心へのエネルギー遷移における損失から蛍光量子効率が取りうる最大値が見積もられるのみで[1-111]、信頼できる値が示されていない問題がある。

上方変換型はアップコンヴァージョンと呼ばれ、吸収した複数の近赤外域の光子を可視域の 1 つの光子に変換する。太陽光は近赤外光を多く含有し、AM1.5 の太陽光スペクトルでは、700 nm 以上の波長域における光エネルギーは総エネルギーの 52%に相当する[1-112]。結晶シリコン太陽電池は結晶シリコンのバンドギャップによる制限から、~1100 nm より長波長の光がセルを透過し有効に利用できない。そこで、そのような光を発電に利用できる波長へ変換することで発電効率の大きな改善が期待できる。アップコンヴァージョンの蛍光量子効率は照射光のエネルギー密度が高いほど向上する特徴がある。アップコンヴァージョンを利用したときの太陽電池の光電変換効率の理論限界値は、太陽光を集光すると 63.2%であり、集光しない場合は 47.6%である[1-113]。上方変換型用として期待される蛍光体は、Er^{3+}→Er^{3+}[1-114]、Er^{3+}→Yb^{3+}[1-115]、Ho^{3+}→Yb^{3+}[1-116]、Tm^{3+}→Yb^{3+}[1-117]などの 3 価の希土類イオン間のエネルギー遷移を利用する。しかし、いずれも希土類イオンの f–f 遷移を利用するために太陽光を効率よく吸収できない。Richards らは、$NaYF_4$ にドープした Er^{3+}に注目した[1-118,119]。しかし、利用できる太陽光の波長域が 1480–1580 nm と狭く、太陽電池デバイスに起因する反射、吸収、非輻射緩和などによる蛍光の損失を無視したとしても、近赤外光による発電効率はわずか 2.4%であると見積もっている[1-119]。このことから、光検出器など太陽電池以外の光電子デバイスへの応用を提案している[1-120]。

以上のように、使用する蛍光体の蛍光量子効率および太陽光の吸収の効率といった観点から、ダウンコンヴァージョンおよびアップコンヴァージョンの利用は困難であり、ダウンシフトが最も現実的といえる。Fig. 1-3 に、近紫外光や青色光をより長波長の光へ変換すること

を目的とした、下方変換型太陽電池用波長変換膜の構成を示す。太陽電池内へ入射した太陽光の一部が波長変換膜中に分散した蛍光体に吸収され、別の波長を持つ光が得られる。この蛍光に加えて吸収を受けずに透過した残りの太陽光がセルに吸収されて光電変換に利用される。ここで重要なのは、発電効率が高い波長を持つ光を透過させることである。透明な膜を作製できる蛍光材料としては、有機色素や金属錯体が挙げられる[1-121]。しかし、有機物の結合エネルギーは紫外光の持つエネルギーよりも小さい[1-122]。有機色素や金属錯体は紫外光により分解され、蛍光強度が著しく低下する問題が生じるため、20 年以上の耐久性が求められる太陽電池の材料としては不適切である。したがって、透光性と耐光性に優れた無機蛍光体を利用した波長変換膜の作製が必要と考えられる。先述したように、可視光の波長よりも粒子径が大きな蛍光体は光散乱損失のために透光性が低い。そこで、波長変換膜の作製には、光散乱強度が十分に小さく透光性に優れ、かつ高い耐光性を有するナノ蛍光体の利用が有望といえる。

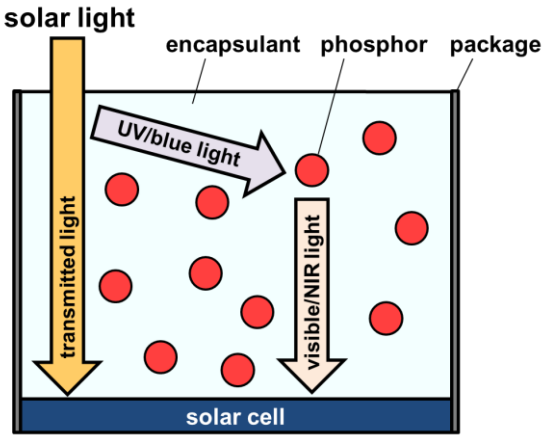


Fig. 1-3 Structure of a spectral down-shifter on a solar cell.

1.3 太陽電池用波長変換膜に利用できるナノ蛍光体の選定

太陽電池の光電変換効率をダウンシフトにより改善するためには、適切な波長変換特性を有するナノ蛍光体を波長変換材料として選定する必要がある。候補となるナノ蛍光体に、量子サイズ効果により波長変換特性を制御できる量子ドットが挙げられる。液相法で合成された量子ドットはよく分散したコロイド溶液として得られるため、容易に樹脂などと複合化したナノコンポジット膜へ加工できる。しかし、量子ドットの多くは有機溶媒を反応場として合成され、また Cd などの毒性の強い元素を含有する[1-123]。さらに、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが大きいために、蛍光の再吸収が起きる問題がある。

量子ドット以外のナノ蛍光体に、ドープ型ナノ蛍光体がある。ドープ型蛍光体は、金属カチオンを励起増感剤や発光中心としてドープして蛍光特性を制御する波長変換材料である。ダウンシフトに利用できるドープ型蛍光体の候補として、近紫外光励起白色 LED に利用できる蛍光体が挙げられる[1-124]。それらは Ce^{3+}や Eu^{2+}の 4f–5d 許容遷移による励起および発光を利用するドープ型蛍光体である。結晶場の強度により 5d 軌道がもつエネルギー準位の分裂幅が変化するため、Ce^{3+}や Eu^{2+}の蛍光特性は母体結晶の選択により制御できる。Ce^{3+}や Eu^{2+}を利用して近紫外光を可視光へ変換するには、窒化物や酸窒化物を母体に用いる。例として、$CaAlSiN_3:Ce^{3+}$や $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$などの窒化物、また $SiAlON:Eu^{2+}$や $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$などの酸窒化物がある[1-124–126]。それらの蛍光体は高い蛍光量子効率や優れた温度特性を有するが、液相中での結晶化や窒化が困難である。また、Ce^{3+}および Eu^{2+}は周囲の環境によりそれぞれ Ce^{4+}および Eu^{3+}へ酸化されやすい。比表面積が大きいナノ粒子の場合は表面状態の変化が蛍光特性に与える影響を無視できないため、これは大きな問題となる。さらに、Eu は三価が最大かつ最も安定なため、Eu^{2+}をドープするには原料として加えた Eu^{3+}の還元を要する。液相合成で蛍光体に Eu^{2+}をドープするためには危険性の高いヒドラジンを還元剤に用いるなど、安全面での懸念がある[1-127]。以上より、近紫外光励起白色 LED 用蛍光体の利用は困難である。一方、照明に実用されているほかのドープ型蛍光体に、リン酸化合物やバナジン酸化合物がある[1-128,129]。これらは室温で合成可能な材料として知られ[1-130]、液相法によりナノ粒子を合成できる。

空気中では酸化による価数変化が起きるため、最大価数の状態で利用できるドーパントの利用が望ましい。そのようなドーパントとして、Bi^{3+}が挙げられる。Bi は三価が最大かつ最も安定である。Bi^{3+}は 6s–6p 許容遷移により効率よく励起および発光を示す。6s 軌道のエネルギー準位と 6p 軌道のエネルギー準位との間の差は母体により制御できる。筆者は、次に示す特徴を有する Bi^{3+}および Eu^{3+}を共ドープした $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$に着目した。

A) YVO_4 にドープされた Bi^{3+}は近紫外光を吸収し励起できる。
B) 励起した Bi^{3+}から効率よく Eu^{3+}へエネルギーが起こるので、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$は、後述のように近紫外光を赤色光に変換できる。
C) 吸収スペクトルと発光スペクトルが重ならない。
D) 比較的低温の水を反応場とした環境負荷の低い液相法によりナノ粒子が合成できる[1-131–133]。
E) 含有する金属カチオンの価数がいずれも最大かつ安定である。

以上より、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^3$ は下方変換型の太陽電池用波長変換材料として期待できる。

1.4 近紫外光を赤色光に変換する $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体

1.4.1 ドープ型 YVO_4 蛍光体

YVO_4 は希土類イオンをドープすることで、様々な発光特性を示す光学材料として利用できる。例えば $YVO_4:Yb^{3+}$はレーザーとして用いられており、Yb^{3+}の $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/5}$ 遷移により近赤外域で発光する[1-134,135]。また、$YVO_4:Eu^{3+}$を固体照明用赤色蛍光体として利用することが提案されている[1-136]。さらに、希土類イオンを発光中心とした YVO_4 蛍光体は太陽電池用波長変換材料として注目されている[1- 131–133,137–141]。

YVO_4 結晶は常温常圧で zircon 型の正方晶が安定である[1-142]。zircon 型 YVO_4 の結晶構造を Fig. 1-4 に示す。Y^{3+}および V^{5+}にそれぞれ 8 個および 4 個の O^{2-}が配位し、VO_4^{3-}四面体と YO_8^{13-}十二面体の 2 種類のユニットを組み合わせた構成をとる。YVO_4 にドープされた 3 価の希土類イオンは、D_{2d} 対称である Y^{3+}のサイトに置換固溶する。

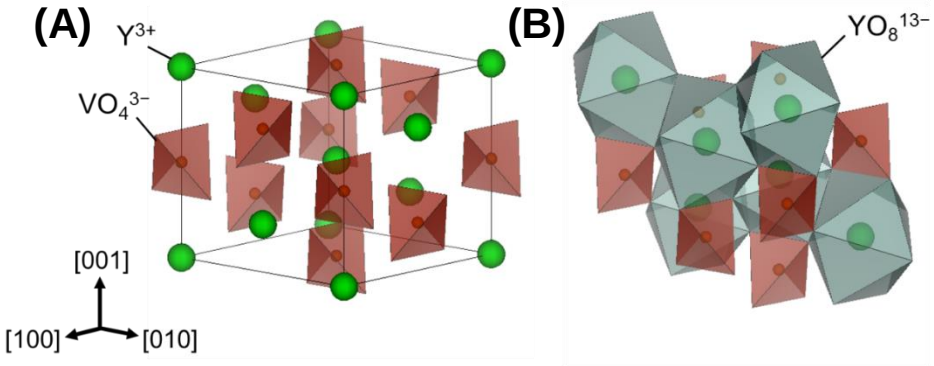


Fig. 1-4 YVO_4 crystal in tetragonal zircon structure shown as (A) a unit cell and (B) polyhedral style.

1.4.2 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$蛍光体の蛍光特性

一部の 3 価の希土類イオンを発光中心とした YVO_4 蛍光体に Bi^{3+}をドープすることで、励起スペクトルが長波長側へ拡がる増感作用が得られる[1-137]。Eu^{3+} をドープした $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$は近紫外光により励起され、Eu^{3+}を発光中心とした赤色光を示す蛍光体である。

ドープされた Bi^{3+}および Eu^{3+}は、YVO_4 結晶の Y^{3+}サイトに置換固溶する。Shannon の報告によると、8 配位をとる Y^{3+}、Bi^{3+}および Eu^{3+}の結晶半径はそれぞれ 113pm、121 pm および 131 pm である[1-143]。Y^{3+}よりも大きな Bi^{3+}と Eu^{3+}のドープにより結晶が歪み、平均的な格

子面間隔が増大する。$EuVO_4$はYVO_4と同様に正方晶 zircon 型構造をとり[1-144]、全率固溶をする。しかし$BiVO_4$は正方晶よりも単斜晶として安定に存在できるため[1-145]、これらとは全率固溶をしない。正方晶 zircon 型構造のみを得るにはY^{3+}、Bi^{3+}およびEu^{3+}に適切な組成比が求められ、$Bi_xY_{1-x}VO_4$については$0 \leq x \leq 0.65$、また$Bi_xEu_{1-x}VO_4$については$0 \leq x \leq 0.6$といった条件が必要となる[1-146,147]。

正方晶 zircon 型のYVO_4およびBi^{3+}をドープしたYVO_4の電子構造に関する計算が報告されている[1-148–150]。それらの結果によると、母体であるYVO_4結晶の持つ価電子帯および伝導帯は主にV^{5+}とO^{2-}の軌道からなり、Y^{3+}の軌道は価電子帯や伝導帯にほとんど影響を与えない。価電子帯の低いエネルギー帯域はV^{5+}の結合性 3d 軌道およびO^{2-}の結合性 2p 軌道から構成され、また高いエネルギー帯域はO^{2-}の非結合性 2p 軌道から構成される。一方、伝導帯についてはO^{2-}の反結合性 2p 軌道とV^{5+}の反結合性 3d 軌道から構成される。つまり、YVO_4の励起はO^{2-}からなる価電子帯の高いエネルギー帯域からV^{5+}およびO^{2-}からなる伝導帯へのバンド間遷移により起こると考えられる。YVO_4は青色の蛍光を発するとされるが、VO_4^{3-}間でのエネルギー回遊のために、室温ではほとんど観測されない[1-151]。YVO_4およびBi^{3+}をドープしたYVO_4にEu^{3+}をドープすると、励起状態にある母体結晶とBi^{3+}からのエネルギー移動を受けてEu^{3+}は発光中心として働く。YVO_4:Eu^{3+}は紫外光照射により蛍光を示すが、Bi^{3+}をドープすると励起帯がレッドシフトし、近紫外光照射により蛍光を発する[1-146,152]。これは、先述の価電子帯および伝導帯にBi^{3+}の 6s 軌道および 6p 軌道がそれぞれ寄与し、バンドギャップが減少することに起因する。3 価の希土類イオンであるEu^{3+}の電子配置は$[Kr](4d)^{10}(4f)^6(5s)^2(5p)^6$であり、4f 軌道間の遷移によって発光する[1-153]。その蛍光スペクトルはシャープであり 5s 軌道および 5p 軌道の電子が 4f 軌道への結晶場の影響を遮蔽するため、母体結晶が異なっても輝線の位置および幅はほとんど変化しない。Eu^{3+}の発光に関する 4f 軌道間の遷移は、光の電場成分との相互作用による電気双極子遷移と、光の磁場成分との相互作用による磁気双極子遷移で説明される[1-154]。とくに重要な 610–620 nm に強く現れる赤色の輝線は、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$の電気双極子遷移に帰属される。4f 軌道間の電気双極子遷移は Laporte 選択則により禁制である。しかし、Eu^{3+}はD_{2d}対称のY^{3+}サイトに置換固溶し、その結晶場が反転対称を持たないために遷移の一部が許容されることで発光が得られる。この電気双極子遷移による発光強度は約 590 nm に現れる許容遷移である$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$の磁気双極子遷移よりも強く、発光色は赤色に見える。

1.4.3 合成方法

YVO_4:Eu^{3+}ナノ粒子はソルボサーマル法[1-155]、共沈法[1-156]、逆ミセル法[1-157]、ゾルー

ゲル[1-158]、マイクロ波加熱法[1-159]、イオン液体を用いた方法[1-160]など様々な液相合成例が報告されている。本論文で扱う $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体はクエン酸前駆体を介した液相法で合成されたものである。この方法による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の合成は Boilot らによる $YVO_4:Eu^{3+}$ナノ粒子合成の報告を基にして、Takeshita らがさらに発展させたものである[1-161–164]。この方法は、クエン酸ナトリウム水溶液と Y^{3+}、Bi^{3+}および Eu^{3+}の溶液を混合して前駆体を作製する。さらに Na_3VO_4 水溶液を加えて、NaOH 水溶液で塩基性にした後に 60–85°C で熟成することでナノ粒子を合成している。さらにその後の洗浄操作やオートクレーブ処理で耐光性や結晶性が向上する。フェードメーターによる加速試験では 27 年の屋外光に相当する照射試験後、蛍光強度は初期値に対して 81%を維持し、長期的な耐光性が示された[1-165]。合成されたナノ粒子は表面がクエン酸イオンにより修飾され負に帯電し、静電反発により中性および塩基性の水中で安定に分散する。

1.5 本論文の研究目的と各章の概要

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を利用すると透明な波長変換膜を作製でき、これは太陽電池の光電流を増大させ光電変換効率を改善できる期待がある。そのため、膜の波長変換効果が太陽電池の特性に与える影響を実験的に評価することは極めて重要である。そこで本論文では、クエン酸前駆体を介した液相法により合成した親水性の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を利用した透明なナノコンポジットを作製し、その光学特性を評価した。さらに、作製した試料を単結晶シリコン太陽電池に接着して電流ー電圧特性および光電変換効率を測定し、波長変換効果が太陽電池特性に与える影響について検討した。

本章ではナノ蛍光を利用したナノコンポジット膜の研究背景および本論文で利用する $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の特性を紹介した。第 2 章では試料の特性評価法をまとめた。第 3 章から第 5 章ではそれぞれ異なるマトリクスをナノ蛍光体と複合化した透明なナノコンポジットを作製し、それらの特性評価をした。第 6 章では作製した波長変換膜試料を太陽電池に接着し、波長変換効果が太陽電池特性に与える影響を報告した。第 7 章ではナノ蛍光体の蛍光量子効率の改善について検討した。第 3 章から第 7 章までの概要を以下に示す。

第 3 章では、Bi^{3+}および Eu^{3+}のドープ濃度の異なる 5 種類の YVO_4系ナノ粒子を用意し、結晶性、元素組成比、粒子径、表面吸着種、吸収特性および蛍光特性をそれぞれ評価した。それらのナノ粒子が分散したナノコンポジット膜を作製するために、親水性のナノ粒子との親和性が高く凝集させにくい水溶性のポリウレタン樹脂を利用した。バーコーティングによりガラス基板上にナノコンポジット膜を作製し、樹脂中のナノ粒子の形態観察を行った。また、

膜試料の透過スペクトルや蛍光スペクトルを測定し、ドープ濃度や膜厚による光学特性の変化を評価した。

第 4 章では、ポリウレタン樹脂よりも光化学的に安定なシリカに $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子が分散した板状ナノコンポジットをゾルーゲル法で作製した。アルコキシシランの縮重合を利用したゾル中ではナノ蛍光体が凝集してしまうため、本章では塩基性のケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液にナノ蛍光体を分散させてゾルとした。これにエステル化合物の乳酸メチルを加えて加水分解による pH の低下を利用し、鋳型中で均一なゲルを作製した。作製したナノコンポジットについて、ナノ蛍光体の形態観察、結晶性評価、および有機種の分析を行った。また透過スペクトルおよび蛍光スペクトルから光学特性を評価した。さらに、連続的な励起光照射下における蛍光強度の変化を測定し、光安定性についてポリウレタン樹脂を用いた場合との比較を行った。

第 5 章では、光化学的に安定かつフレキシブルな膜を作製するために、シリコーン変性アクリル樹脂を用いて $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子と複合化した。この樹脂は塩基性の水中に分散できる表面が負に帯電したナノ粒子であり、クエン酸イオンの吸着により同じく表面が負に帯電したナノ蛍光体と同時に分散できる。そこで、電気泳動堆積法で透明導電性基板上に水中に分散した 2 種類のナノ粒子を同時に堆積させることでナノコンポジット膜を作製した。作製した膜は顕微鏡観察を行い、気泡やミクロな構造について評価した。堆積時間の違いによる膜厚および樹脂とナノ蛍光体の組成比の変化を測定した。膜厚の異なる試料を用意して、それらの透過スペクトルおよび蛍光スペクトルを比較した。さらに、連続的な励起光照射下における蛍光強度の変化を測定し、光安定性についてポリウレタン樹脂やシリカを用いた場合との比較を行った。また、フレキシブルな透明導電性基板を用いて同様に膜試料を作製し、ナノコンポジット膜の柔軟性を示した。

第 6 章では、第 3 章で作製したポリウレタン樹脂に YVO_4 系ナノ粒子を分散させたナノコンポジット膜試料を市販の単結晶シリコン太陽電池モジュールに接着し、紫外光および疑似太陽光照射下で電流ー電圧特性および光電変換効率を測定した。この測定結果についてナノコンポジット膜試料の光学特性から考察を行い、波長変換効果が太陽電池特性に与える影響を評価した。

第 7 章では、焼成による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の蛍光量子効率および光安定性の改善を検討した。焼成温度を変化させて蛍光特性を評価した。元素組成比、結晶子サイズ、粒子径、吸収特性の変化や表面吸着種の熱分解の状態から蛍光特性の変化について考察した。また、

クエン酸イオンの熱分解による光安定性の変化を評価した。さらに、第 5 章で作製したシリコーン変性アクリル樹脂を利用したナノコンポジット膜試料を焼成し、ナノ蛍光体の表面吸着種の熱分解や、透過率および蛍光強度の変化を評価した。

最後に、第 8 章では本論文を総括し、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を利用した透明なナノコンポジットの太陽電池への応用に関して現状の課題を抽出し、今後の展望を示した。

第 1 章の参考文献

[1-1] R. N. Bhargava, D. Gallagher, “Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS”, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(3), 416–419 (1994).

[1-2] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, “(CdSe)ZnS Core−Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites”, *J. Phys. Chem. B*, **101**(46), 9463–9475(1997).

[1-3] S. Kim, B. Fisher, H. -J. Eisler, M. Bawendi, “Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(38), 11466–11467(2003).

[1-4] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley Interscience, New York, 1983, p. 132.

[1-5] 磯部徹彦, “固体素子照明における透明ナノ蛍光体への期待”, *Material Stage*, **5**(6), 7–14(2005).

[1-6] 磯部徹彦, *序論 ナノ蛍光体の基盤技術の構築と応用に向けて*, ナノ蛍光体の開発と応用, シーエムシー出版, 2007, pp. 1–8.

[1-7] 磯部徹彦, “生体分子ラベル用ナノ蛍光体に関する研究”, *応用物理*, **77**(12), 1415–1424(2008).

[1-8] 磯部徹彦, “波長変換用 YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ蛍光体の開発:太陽電池の変換効率の向上を目指して”, *Material Stage*, **10**(3), 79–82(2010).

[1-9] 磯部徹彦, *第 2 節 蛍光・磁気共鳴によるバイオイメージング用ナノ粒子材料*, セラミックス機能化ハンドブック第 4 章, NTS, 2011, pp. 425–431.

[1-10] 竹下覚, 磯部徹彦, *3 紫外光から可視光近赤外光への変換*, 波長変換用蛍光体材料―白色 LED・太陽電池への応用を中心として―第 4 章太陽電池の効率向上のための波長変換材料, シーエムシー出版, 2012, pp. 173–189.

[1-11] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes”, *Chem. Rev.*, **105**(4), 1025–1102(2005).

[1-12] 神谷秀博, 飯島志行, “ナノ粒子の分散挙動制御とその応用”, *粉砕*, **55**, 12–18(2012).

[1-13] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller, H. Weller, “Efficient Phase Transfer of Luminescent Thiol-Capped Nanocrystals: From Water to Nonpolar Organic Solvents”, *Nano Lett.*, **2**(8), 803–806(2002).

[1-14] K. S. Mayya, F. Caruso, “Phase Transfer of Surface-Modified Gold Nanoparticles by Hydrophobization with Alkylamines”, *Langmuir*, **19**(17), 6987–6993(2003).

[1-15] J. Yang, J. Y. Lee, T. C. Deivaraj, H. -P. Too, “A Highly Efficient Phase Transfer Method for Preparing Alkylamine-Stabilized Ru, Pt, and Au Nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**(1),

95–99(2004).

[1-16] I. -C. Chiang, D. -H. Chen, “Structural Characterization and Self-Assembly into Superlattices of Iron Oxide–Gold Core–Shell Nanoparticles Synthesized via a High-Temperature Organometallic Route”, *Nanotechnology*, **20**(1), 015602(2009).

[1-17] M. G. Spirin, S. B. Brichkin, V. F. Razumov, “Features of the Hydrophilization of CdSe Quantum Dots”, *Nanotechnol. Russia*, **7**(5–6), 276–279(2012).

[1-18] D. Jańczewski, N. Tomczak, M. -Y. Han, G. J. Vancso, “Synthesis of Functionalized Amphiphilic Polymers for Coating Quantum Dots”, *Nat. Protoc.*, **6**, 1546–1553(2011).

[1-19] H. Etxeberria, I. Zalakain, R. Fernandez, G. Kortaberria, I. Mondragon, “Controlled Placement of Polystyrene-Grafted CdSe Nanoparticles in Self-Assembled Block Copolymers”, *Colloid Polym. Sci.*, **291**(3), 633–640(2013).

[1-20] F. Pisanello, L. Martiradonna, L. Sileo, V. Brunetti, G. Vecchio, M. A. Malvindi, G. Morello, M. Zanella, P. P. Pompa, L. Manna, M. D. Vittorio, “Highly Luminescent, Flexible and Biocompatible Cadmium-Based Nanocomposites”, *Microelectron. Eng.*, **111**, 299–303(2013).

[1-21] A. Potdevin, G. Chadeyron, S. Thérias, R. Mahiou, “Luminescent Nanocomposites Made of Finely Dispersed $Y_3Ga_5O_{12}$:Tb Powder in a Polymer Matrix: Promising Candidates for Optical Devices”, *Langmuir*, **28**(37), 13526–13535(2012).

[1-22] M. Mao, C. Zhou, H. Shen, H. Wang, S. Wang, L. S. Li, “Bright, Transparent, and Light-Emitting Films Using Fluorescent QDs–Polystyrene Composite Microspheres”, *Mater. Lett.*, **111**(15), 97–100(2013)

[1-23] D. C. Onwudiwe, T. P. J. Krüger, O. S. Oluwatobi, C. A. Strydom, “Nanosecond Laser Irradiation Synthesis of CdS Nanoparticles in a PVA System”, *Appl. Surf. Sci.*, **290**, 18–26(2014).

[1-24] A. K. Kole, S. Gupta, P. Kumbhakar, P. C. Ramamurthy, “Nonlinear Optical Second Harmonic Generation in ZnS Quantum Dots and Observation on Optical Properties of ZnS PMMA Nanocomposites”, *Opt. Commun.*, **313**, 231–237(2014).

[1-25] Y. Tu, L. Zhou, Y. Z. Jin, C. Gao, Z. Z. Ye, Y. F. Yang, Q. L. Wang, “Transparent and Flexible Thin Films of ZnO-Polystyrene Nanocomposite for UV-Shielding Applications”, *J. Mater. Chem.*, **20**(8), 1594–1599(2010).

[1-26] S. Cho, S. Jung, S. Jeong, J. Bang, J. Park, Y. Park, S. Kim, “Strategy for Synthesizing Quantum Dot-Layered Double Hydroxide Nanocomposites and Their Enhanced Photoluminescence and Photostability”, *Langmuir*, **29**(1), 441–447(2013).

[1-27] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, Y. C. Han, “Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline YVO_4:A (A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}) Phosphor Films via

Sol−Gel Soft Lithography", *Chem. Mater.*, **14**(5), 2224–2231(2002).

[1-28] M. L. Pang, J. Lin, Z. Y. Cheng, J. Fu, R. B. Xing, S. B. Wang, "Patterning and Luminescent Properties of Nanocrystalline Y_2O_3:Eu^{3+} Phosphor Films by Sol–Gel Soft Lithography", *Mater. Sci. Eng. B*, **100**(2), 124–131(2003).

[1-29] S. Tanaka, S. Fujihara, "Luminescent Antireflective Coatings with Disordered Surface Nanostructures Fabricated by Liquid Processes", *Langmuir*, **27**(6), 2929–2935(2011).

[1-30] M. K. Mishra, G. De, "Fabrication of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$:Cu QDs Incorporated Organically Modified SiO_2 Films Showing Entire Visible Colour Emission with High Quantum Yield", *J. Mater. Chem. C*, **1**(32), 4816–4820(2013).

[1-31] S. Fujihara, Y. Ogawa, A. Kasai, "Tunable Visible Photoluminescence from ZnO Thin Films through Mg-Doping and Annealing", *Chem. Mater.*, **16**(15), 2965–2968(2004).

[1-32] D. S. Koktysh, N. Gaponik, M. Reufer, J. Crewett, U. Scherf, A. Eychmüller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, "Near-Infrared Electroluminescence from HgTe Nanocrystals", *ChemPhysChem*, **5**(9), 1435–1438(2004).

[1-33] B. Chitara, S. Venkataprasad Bhat, S. R. C. Vivekchand, A. Gomathia, C. N. R. Rao, "White-Light Sources Based on Composites of GaN Nanocrystals with Conducting Polymers and Nanophosphors", *Solid State Commun.*, **147**(9–10), 409–413(2008).

[1-34] J. H. Park, N. W. Jang, J. S. Kim, Y. S. Jeong, "White Light Generation Through Yellow Nanophosphor and Blue Organic Light-Emitting Diode", *Phys. Status Solidi B*, **246**(4), 897–899(2009).

[1-35] P. P. Jeeju, S. Jayalekshmi, K. Chandrasekharan, P. Sudheesh, "Enhanced Linear and Nonlinear Optical Properties of Thermally Stable ZnO/Poly(styrene)–Poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Films", *Thin Solid Films*, **531**, 378–384(2013).

[1-36] A. Khetubol, S. van Snick, A. Hassinen, E. Fron, Y. Firdaus, L. Pandey, C. C. David, K. Duerinckx, W. Dehaen, Z. Hens, M. van der Auweraer, "Ligand Exchange Leads to Efficient Triplet Energy Transfer to CdSe/ZnS Q-dots in a Poly(N-vinylcarbazole) Matrix Nanocomposite", *J. Appl. Phys.*, **113**(8), 083507(2013).

[1-37] N. Bansal, L. X. Reynolds, A. MacLachlan, T. Lutz, R. S. Ashraf, W. Zhang, C. B. Nielsen, I. McCulloch, D. G. Rebois, T. Kirchartz, M. S. Hill, K. C. Molloy, J. Nelson, S. A. Haque, "Influence of Crystallinity and Energetics on Charge Separation in Polymer–Inorganic Nanocomposite Films for Solar Cells", *Sci. Rep.*, **3**, 1531(2013).

[1-38] A. Klausch, H. Althues, T. Freudenberg, S. Kaskel, "Wet Chemical Preparation of YVO_4:Eu Thin Films as Red-Emitting Phosphor Layers for Fully Transparent Flat Dielectric Discharge Lamp",

Thin Solid Films, **520**(13), 4297–4301(2012).

[1-39] M. X. Dung, J. -K. Choi, H. -D. Jeong, "Newly Synthesized Silicon Quantum Dot–Polystyrene Nanocomposite Having Thermally Robust Positive Charge Trapping", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(7), 2400–2409(2013).

[1-40] V. Kumar, A. F. Khan, S. Chawla, "Intense Red-Emitting Multi-Rare-Earth Doped Nanoparticles of YVO_4 for Spectrum Conversion towards Improved Energy Harvesting by Solar Cells", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**(36), 365101(2013).

[1-41] S. M. Reda, "Synthesis and Optical Properties of CdS Quantum Dots Embedded in Silica Matrix Thin Films and Their Applications as Luminescent Solar Concentrators", *Acta Mater.*, **56**(2), 259–264(2008).

[1-42] S. Jeong, J. S. Lee, J. Nam, K. Im, J. Hur, J. -J. Park, J. -M. Kim, B. Chon, T. Joo, S. Kim, "One-Step Preparation of Strongly Luminescent and Highly Loaded CdSe Quantum Dot−Silica Films", *J. Phys. Chem. C*, **114**(34), 14362–14367(2010).

[1-43] K. Guputa, M. Bredol, "Transparent $CuInS_2$/PMMA Nanocomposites Luminescent in the Visible and NIR Region", *Z. Naturforsch.*, **69b**, 217–223(2014).

[1-44] W. -S. Song, K. -H. Lee, Y. R. Do, H. Yang, "Utilization of All Hydrothermally Synthesized Red, Green, Blue Nanophosphors for Fabrication of Highly Transparent Monochromatic and Full-Color Plasma Display Devices", *Adv. Funct. Mater.*, **22**(9), 1885–1893(2012).

[1-45] O. Lupan, B. Viana, T. Pauporté, M. Dhaouadi, F. S. Pellé, L. Devys, T. Gacoin, "Controlled Mixed Violet-Blue-Red Electroluminescence from Eu:Nano-Phosphors/ZnO-Nanowires/p-GaN Light Emitting Diodes", *J. Phys. Chem. C*, **117**(50), 26768–26775(2013).

[1-46] E. Tekin, P. J. Smith, S. Hoeppener, A. M. J. van den Berg, A. S. Susha, A. L. Rogach, J. Feldmann, U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Luminescent CdTe Nanocrystal-Polymer Composites", *Adv. Funct. Mater.*, **17**(1), 23–28(2007).

[1-47] V. Wood, M. J. Panzer, J. Chen, M. S. Bradley, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulović, "Inkjet-Printed Quantum Dot–Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays", *Adv. Mater.*, **21**(21), 2151–2155(2009).

[1-48] G. Bühler, C. Feldmann, "Transparent Luminescent Layers via Ionic Liquid-Based Approach to $LaPO_4$:RE (RE= Ce, Tb, Eu) Dispersions", *Appl. Phys. A*, **87**(4), 631–636(2007).

[1-49] G. Dantelle, B. Fleury, J. -P. Boilot, T. Gacoin, "How to Prepare the Brightest Luminescent Coatings?", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(21), 11315–11320(2013).

[1-50] D. Zimnitsky, C. Jiang, J. Xu, Z. Lin, L. Zhang, V. V. Tsukruk, "Photoluminescence of a Freely Suspended Monolayer of Quantum Dots Encapsulated into Layer-by-Layer Films", *Langmuir*, **23**(20),

10176–10183(2007).

[1-51] S. S. Musbah, V. J. Radojević, I. Radović, P. S. Uskoković, D. B. Stojanović, M. D. Dramićanin, R. R. Aleksić, "Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Rare-Earth-Based Nanocomposites", *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, **48**(1), 309–318(2012).

[1-52] S. N. Raja, A. C. K. Olson, K. Thorkelsson, A. J. Luong, L. Hsueh, G. Chang, B. Gludovatz, L. Lin , T. Xu, R. O. Ritchie, A. P. Alivisatos, "Tetrapod Nanocrystals as Fluorescent Stress Probes of Electrospun Nanocomposites", *Nano Lett.*, **13**(8), 3915–3922(2013).

[1-53] Z. Hou, P. Yang, C. Li, L. Wang, H. Lian, Z. Quan, J. Lin, "Preparation and Luminescence Properties of YVO_4:Ln and Y(V, P)O_4:Ln (Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}) Nanofibers and Microbelts by Sol−Gel/Electrospinning Process", *Chem. Mater.*, **20**(21), 6686–6696(2008).

[1-54] E. Atabey, S. Wei, X. Zhang, H. Gu, X. Yan, Y. Huang, L. Shao, Q. He, J. Zhu, L. Sun, A. S. Kucknoor, A. Wang, Z. Guo, "Fluorescent Electrospun Polyvinyl Alcohol/CdSe@ZnS Nanocomposite Fibers", *J. Comp. Mater.*, **47**(25), 3175–3185(2013)

[1-55] A. Smith, G. Belomoin, M. H. Nayfeh, T. Nayfeh, "Spatially Selective Electrochemical Deposition of Composite Films of Metal and Luminescent Si Nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.*, **372**(3–4), 415–418(2003).

[1-56] I. Gorelikov, E. Kumacheva, "Electrodeposition of Polymer-Semiconductor Nanocomposite Films", *Chem. Mater.*, **16**(21), 4122–4127(2004).

[1-57] H. Zhang, Y. Cui, Y. Men, X. Liu, "Strong Ultraviolet Emission from Zinc Oxide Thin Films Prepared by Electrophoretic Deposition", *J. Lumin.*, **121**(2), 601–605(2006).

[1-58] W. Wang, Z. Cheng, P. Yang, Z. Hou, C. Li, G. Li, Y. Dai, J. Lin, "Patterning of YVO_4:Eu^{3+} Luminescent Films by Soft Lithography", *Adv. Funct. Mater.*, **21**(3), 456–463(2011).

[1-59] S. Watanabe, T. Asanuma, H. Hyodo, K. Soga, M. Matsumoto, "Micromolding in Capillaries for Calcination-Free Fabrication of Flexible Inorganic Phosphor Films Consisting of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticles", *Langmuir*, **29**(35), 11185–11191(2013).

[1-60] H. -T. Liu, X. -F. Zeng, H. Zhao, J. -F. Chen, "Highly Transparent and Multifunctional Polymer Nanohybrid Film with Super-High ZnO Content Synthesized by Bulk Polymerization Method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**(19), 6753−6759(2012).

[1-61] G. Zhang, J. Zhang, B. Yang, "Fabrication of Polymerizable ZnS Nanoparticles in N,N'-Dimethylacrylamide and the Resulting High Refractive Index Optical Materials", *Polym. Chem.*, **4**(14), 3963–3967(2013).

[1-62] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Characteristic Optical Properties of Transparent Color Conversion Film Prepared From YAG:Ce^{3+} Nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*,

91(11), 111916(2007).

[1-63] S. Takeshita, K. Nakayama, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Optical Properties of Transparent Wavelength-Conversion Film Prepared from $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphors", *J. Eletrochem. Soc.*, **156**(9), J273–J277(2009).

[1-64] P. Mandal, S. S. Talwar, S. S. Major, R. S. Srinivasa, "Orange-Red Luminescence from Cu Doped CdS Nanophosphor Prepared Using Mixed Langmuir–Blodgett Multilayers", *J. Chem. Phys.*, **128**(11), 114703(2008).

[1-65] P. Mandal, R. S. Srinivasa, S. S. Talwar, S. S. Major, "CdS/ZnS Core–Shell Nanoparticles in Arachidic Acid LB Films", *Appl. Surf. Sci.*, **254**(16), 5028–5033(2008).

[1-66] P. K. Narayanam, R. S. Srinivasa, S. S. Talwar, S. S. Major, "Enhanced Photoluminescence of CdS Nanocrystallites in LB Multilayers on Aqueous Treatment", *Colloids Surf. A*, **380**(1–3), 292–299(2011).

[1-67] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, "Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites", *Adv. Mater.*, **12**(15), 1102–1105(2000).

[1-68] H. Althues, R. Palkovits, A. Rumplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel, "Synthesis and Characterization of Transparent Luminescent ZnS:Mn/PMMA Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **18**(4), 1068–1072(2006).

[1-69] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, "Transparent and Luminescent YVO_4:Eu/Polymer Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization", *J. Mater. Chem.*, **17**(8), 758–765(2007).

[1-70] R. Chai, H. Lian, C. Li, Z. Cheng, Z. Hou, S. Huang, J. Lin, "In Situ Preparation and Luminescent Properties of CeF_3 and $CeF_3:Tb^{3+}$ Nanoparticles and Transparent $CeF_3:Tb^{3+}$/PMMA Nanocomposites in the Visible Spectral Range", *J. Phys. Chem. C*, **113**(19), 8070–8076(2009).

[1-71] R. Chai, H. Lian, Z. Hou, C. Zhang, C. Peng, J. Lin, "Preparation and Characterization of Upconversion Luminescent $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}(Tm^{3+})$/PMMA Bulk Transparent Nanocomposites Through In Situ Photopolymerization", *J. Phys. Chem. C*, **114**(1), 610–616(2010).

[1-72] M. L. Saladino, A. Zanotto, D. C. Martino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "Ce:YAG Nanoparticles Embedded in a PMMA Matrix: Preparation and Characterization", *Langmuir*, **26**(16), 13442–13449(2010).

[1-73] J. Bomma, A. Büchtemann, A. J. Chatten, R. Bose, D. J.Farrell, N. L. A. Chan, Y. Xiao, L. H. Slooff, T. Meyer, A. Meyer, W. G. J. H. M. van Sark, R. Koole, "Fabrication and Full Characterization of State-of-the-Art Quantum Dot Luminescent Solar Concentrators", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**(8), 2087–2094(2011).

[1-74] J. Y. Woo, K. N. Kim, S. Jeong, C. -S. Han, "Thermal Behavior of a Quantum Dot

Nanocomposite as a Color Converting Material and Its Application to White LED", *Nanotechnology*, **21**(49), 495704(2010).

[1-75] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, "White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights", *Adv. Mater.*, **22**(28), 3076–3080(2010).

[1-76] J. Y. Woo, K. Kim, S. Jeong, C. -S. Han, "Enhanced Photoluminance of Layered Quantum Dot-Phosphor Nanocomposites as Converting Materials for Light Emitting Diodes", *J. Phys. Chem. C*, **115**(43), 20945–20952(2011).

[1-77] 田部井栄一, 小材利之, 木村真司, *5 章 封止材料*, 次世代照明のための白色 LED 材料, 日刊工業新聞社, 2010, pp. 127–137.

[1-78] M. Bouguerra, M. Samah, M. A. Belkhir, A. Chergui, L. Gerbous, G. Nouet, D. Chateigner, R. Madelon, "Intense Photoluminescence of Slightly Doped ZnO–SiO_2 Matrix", *Chem. Phys. Lett.*, **425**(1–3), 77–81(2006).

[1-79] N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad, "Synthesis and Characterization of Monodispersed CdS Nanoparticles in SiO_2 Fibers by Sol–Gel Method", *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, **5**(4), 156–163(2007).

[1-80] M. Wang, Y. Xue, Z. Lin, X. Huo, J. Li, X. Yao, "Preparation and Optical Properties of Silica Gel–Glass Doped ZnSe Nanoparticles", *Mater. Lett.*, **62**(4–5), 574–576(2008).

[1-81] M. Feng, H. Zhan, "Facile Preparation of Transparent and Dense CdS-Silica Gel Glass Nanocomposites for Optical Limiting Applications", *Nanoscale*, **6**(8), 3972–3977(2014).

[1-82] Q. Wang, N. Iancu, D. -K. Seo, "Preparation of Large Transparent Silica Monoliths with Embedded Photoluminescent CdSe@ZnS Core/Shell Quantum Dots", *Chem. Mater.*, **17**(19), 4762–4764(2005).

[1-83] L. F. F. F. Gonçalves, C. J. R. Silva, F. K. Kanodarwala, J. A. Stride, M. R. Pereira, M. J. M. Gomes, "Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Hybrid Materials Prepared by Sol–Gel and Containing $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanoparticles Prepared by a Colloidal Method", *J. Lumin.*, **144**, 203–211(2013).

[1-84] S. Jun, J. Lee, E. Jang, "Highly Luminescent and Photostable Quantum Dot–Silica Monolith and Its Application to Light-Emitting Diodes", *ACS Nano*, **7**(2), 1472–1477(2013).

[1-85] K. Yamada, Y. Imai, K. Ishii, "Optical Simulation of Light Source Devices Composed of Blue LEDs and YAG Phosphor", *J. Light & Vis. Env.*, **27**(2), 70–74(2003).

[1-86] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, "Enhancing the Performance of Solar Cells via Luminescent Down-Shifting of the Incident Spectrum: A Review", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**(8), 1182–1194(2009).

[1-87] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, “Lanthanide Ions as Spectral Converters for Solar Cells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(47), 11081–11095(2009).

[1-88] H. Lian, Z. Hou, M. Shang, D. Geng, Y. Zhang, J. Lin, “Rare Earth Ions Doped Phosphors for Improving Efficiencies of Solar Cells”, *Energy*, **57**, 270–283(2013).

[1-89] J. -C. G. Bünzli, A. -S. Chauvin, *Lanthanides in Solar Energy Conversion*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier B.V., Amsterdam, 2014, vol. 44, pp. 169–281.

[1-90] 桑野幸徳, “太陽電池の黎明期の歴史と動作原理”, *応用物理*, **82**(1), 69–72(2013).

[1-91] W. Shockley, H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells”, *J. Appl. Phys.*, **32**(3), 510–519(1961).

[1-92] 喜多隆, *太陽電池のエネルギー変換効率*, コロナ社, 2012, pp. 55–66.

[1-93] B. S. Richards, “Enhancing the Performance of Silicon Solar Cells via the Application of Passive Luminescence Conversion Layers”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**(15), 2329–2337(2006).

[1-94] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, “19.8% Efficient “Honeycomb” Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells”, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(14), 1991–1993(1998).

[1-95] B. S. Richards, “Luminescent Layers for Enhanced Silicon Solar Cell Performance: Down-Conversion”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**(9), 1189–1207(2006).

[1-96] B. S. Richards, “Luminescent Layers for Enhanced Silicon Solar Cell Performance: Up-Conversion”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**(9), 829–842(2007).

[1-97] H. J. Hovel, R. T. Hodgson, J. M. Woodall, “The Effect of Fluorescent Wavelength Shifting on Solar Cell Spectral Response”, *Sol. Energy Mater.*, **2**(1), 19–29(1979).

[1-98] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, “Improving Solar Cell Efficiencies by Down-Conversion of High-Energy Photons”, *J. Appl. Phys.*, **92**(3), 1668–1674(2002).

[1-99] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, J. R. Qiu, “Infrared Quantum Cutting in Tb^{3+}, Yb^{3+} Codoped Transparent Glass Ceramics Containing CaF_2 Nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.*, **92**(14), 141112(2008).

[1-100] L. Xie, Y. Wang, H. Zhang, “Near-Infrared Quantum Cutting in YPO_4:Yb^{3+},Tm^{3+} via Cooperative Energy Transfer”, *Appl. Phys. Lett.*, **94**(6), 061905(2006).

[1-101] X. P. Chen, X. Y. Huang, Q. Y. Zhang, “Concentration-Dependent Near-Infrared Quantum Cutting in $NaYF_4$:Pr^{3+},Yb^{3+} Phosphor”, *J. Appl. Phys.*, **106**(6), 063518(2009).

[1-102] V. D. Rodríguez, V. K. Tikhomirov , J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, V. V. Moshchalkov, “Towards Broad Range and Highly Efficient Down-Conversion of Solar Spectrum by Er^{3+}–Yb^{3+} Co-Doped Nano-Structured Glass-Ceramics”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**(10), 1612–1617(2010).

[1-103] X. P. Chen, W. J. Zhang, Q. Y. Zhang, “Towards Efficient Upconversion and Downconversion

of $NaYF_4$:Ho^{3+},Yb^{3+} Phosphors", *Phys. B*, **406**(6–7), 1248–1252(2011).

[1-104] J. Zhou, Y. Teng, S. Ye, X. Liu, J. Qiu, "Broadband Down-Conversion Spectral Modification Based on Energy Transfer", *Opt. Mater.*, **33**(2), 153–158(2010).

[1-105] J. Ueda, S. Tanabe, "Visible to Near Infrared Conversion in Ce^{3+}–Yb^{3+} Co-Doped YAG Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **106**(4), 043101(2009).

[1-106] J. D. Chen, H. Guo, Z. Q. Li, H. Zhang, Y. X. Zhuang, "Near-Infrared Quantum Cutting in Ce^{3+}, Yb^{3+} Co-Doped YBO_3 Phosphors by Cooperative Energy Transfer", *Opt. Mater.*, **32**(9), 998–1001(2010).

[1-107] X. -T. Wei, J. -B. Zhao, Y. -H. Chen, M. Yin, Y. Li, "Quantum Cutting Downconversion by Cooperative Energy Transfer from Bi^{3+} to Yb^{3+} in Y_2O_3 Phosphor", *Chin. Phys.*, **19**(7), 077804(2010).

[1-108] X. Y. Huang, Q. Y. Zhang, "Near-Infrared Quantum Cutting via Cooperative Energy Transfer in Gd_2O_3:Bi^{3+},Yb^{3+} Phosphors", *J. Appl. Phys.*, **107**(6), 063505(2010).

[1-109] J. Dexpert-Ghys, F. Auzel, "Existence of Cooperative Absorption Lines for Yb-(OH,OD) Pairs: Absolute Oscillator Strengths", *J. Chem. Phys.*, **80**(9), 4003–4012(1984).

[1-110] L. Zhang, H. Hu, "The Effect of OH^- on IR Emission of Nd^{3+}, Yb^{3+} and Er^{3+} Doped Tetraphosphate Glasses", *J. Phys. Chem. Solids*, **63**(4), 579–575(2002).

[1-111] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, A. Meijerink, "Quantum Cutting by Cooperative Energy Transfer in $Yb_xY_{1-x}PO_4$:Tb^{3+}", *Phys. Rev. B*, **71**(1), 014119(2005).

[1-112] H. -Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, C. J. Brabec, "Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications", *Adv. Mater.*, **23**(22–23), 2675–2680(2011).

[1-113] T. Trupke, M. A. Green, P. Wurfel, "Improving Solar Cell Efficiencies by Up-Conversion of Sub-Band-Gap Light", *J. Appl. Phys.*, **92**(7), 4117–4122(2002).

[1-114] S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Löper, G. H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krämer, D. Biner, M. Hermle, S. W. Glunz, "Enhancement of Silicon Solar Cell Efficiency by Upconversion: Optical and Electrical Characterization", *J. Appl. Phys.*, **108**(4), 044912(2010).

[1-115] Y. Jiao, X. Gao, J. Lu, Y. Chen, W. He, X. Chen, X. Li, R. Li, "Hydrothermal Synthesis of the Intense Green Photoluminescence of Hexagonal Phase $NaYF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} Microcrystals", *J. Alloys Compd.*, **549**, 245–253(2013).

[1-116] K. Deng, T. Gong, L. Hu, X. Wei, Y. Chen, M. Yin, "Efficient Near-Infrared Quantum Cutting in $NaYF_4$: Ho^{3+},Yb^{3+} for Solar Photovoltaics", *Opt. Express*, **19**(3), 1749–1754(2011).

[1-117] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana, J. Qiu, "Enhanced Cooperative Quantum Cutting in Tm^{3+}–Yb^{3+} Codoped Glass Ceramics Containing LaF_3 Nanocrystals", *Opt. Express*, **16**(12),

8989–8994(2008).

[1-118] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel, “Application of $NaYF_4:Er^{3+}$ Up-Converting Phosphors for Enhanced Near-Infrared Silicon Solar Cell Response”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013505(2005).

[1-119] A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, “Luminescent Layers for Enhanced Silicon Solar Cell Performance: Up-Conversion”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**(9), 829–842(2007).

[1-120] B. S. Richards, A. Shalav, “Enhancing the Near-Infrared Spectral Response of Silicon Optoelectronic Devices via Up-Conversion”, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **54**(10), 2679–2684(2007).

[1-121] 河野勝泰, *第2章「波長変換」のための蛍光体*, 波長変換太陽電池の開発, 情報機構, 2010, pp. 27–40.

[1-122] 菅原寛, *1.8 光洗浄*, 光応用技術・材料辞典第2章光反応材料と産業第1節エレクトロニクス, 産業技術サービスセンター, 2006, pp. 265–268.

[1-123] S. -W. Baek, J. -H. Shim, J. -G. Park, “The Energy-Down-Shift Effect of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$–ZnS Core–Shell Quantum Dots on Power-Conversion-Efficiency Enhancement in Silicon Solar Cells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(34), 18205–18210(2014).

[1-124] 玉置寛人, 村崎嘉典, *第6 章 白色 LED*, 発光材料の基礎と新しい展開―固体照明・ディスプレイ材料―, オーム社, 2008, pp. 173–191.

[1-125] 木島直人, *2.3.1 酸化物系*, 発光・照明材料各論 2. LED 材料 2.3 蛍光体, 日刊工業新聞社, 2010, pp. 162–171.

[1-126] 広崎尚登, *2.3.2 酸窒化物系*, 発光・照明材料各論 2. LED 材料 2.3 蛍光体, 日刊工業新聞社, 2010, pp. 172–181.

[1-127] Y. Song, H. You, M. Yang, Y. Zheng, K. Liu, G. Jia, Y. Huang, L. Zhang, H. Zhang, “Facile Synthesis and Luminescence of $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ Nanorod Bundles via a Hydrothermal Route”, *Inorg. Chem.*, **49**(4), 1674–1678(2010).

[1-128] 神谷茂, 水野秀夫, *2·3·1 蛍光ランプ用*, 蛍光体ハンドブック III 編実用蛍光体第 2 章ランプ用蛍光体 2·3 実用蛍光体, 1987, pp. 207–233.

[1-129] 村上勝男, *2·3·2 高圧水銀ランプ用*, 蛍光体ハンドブック III 編実用蛍光体第 2 章ランプ用蛍光体 2·3 実用蛍光体, 1987, pp. 233–240.

[1-130] C. R. Ronda, T. Jüstel, *2 Quantum Dots and Nanophosphors*, Luminescence from Theory to Applications, Wiley, Darmnstadt, 2008, p. 55.

[1-131] W. Xu, H. Song, D. Yan, H. Zhu, Y. Wang, S. Xu, X. Bai, B. Donga, Y. Liu, “$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ UV to Visible Conversion Nano-Films Used for Organic Photovoltaic Solar Cells”, *J. Mater. Chem.*, **21**(33), 12331–12336(2011).

[1-132] C. K. Huang, Y. C. Chen, W. B. Hung, T. M. Chen, K. W. Sun, W. -L. Chang, "Enhanced Light Harvesting of Si Solar Cells via Luminescent Down-Shifting Using $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphors", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**(7), 1507–1513(2013).

[1-133] H. Lai, Y. Wang, G. Du, W. Li, W. Han, "Dual Functional $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}@SiO_2$ Submicron-Sized Core–Shell Particles for Dye-Sensitized Solar Cells: Light Scattering and Downconversion", *Ceram. Int.*, **40**(4), 6103–6108(2014).

[1-134] J. Chen, F. Guo, N. Zhuang, J. Lan, X. Hu, S. Gao, "A Study on the Growth of $Yb:YVO_4$ Single Crystal", *J. Cryst. Growth*, **243**(3–4), 450–455(2002).

[1-135] A. Brenier, "A New Evaluation of Yb^{3+}-Doped Crystals for Laser Applications", *J. Lumin.*, **92**(3), 199–204(2001).

[1-136] T. Fukui, H. Sakuta, K. Mishiro, T. Miyachi, K. Kamon, H. Hayashi, N. Nakamura, Y. Uchida, S. Kurai, T. Taguchi, "Development of White Light Emitting Diodes by Multi-Layered Red, Green, and Blue Phosphors Excited by Near-Ultraviolet Light Emitting Diodes", *J. Light Visual Environ.*, **32**(1), 43–45(2008).

[1-137] X. Y. Huang, "Spectral Conversion for Solar Cell Efficiency Enhancement Using $YVO_4:Bi^{3+},Ln^{3+}$ (Ln = Dy, Er, Ho, Eu, Sm, and Yb) Phosphors", *J. Appl. Phys.*, **109**(11), 113526(2011).

[1-138] Y. Peng, J. Liu, K. Zhang, H. Luo, J. Li, B. Xu, L. Han, X. Li, X. Yu, "Near-Infrared Luminescent and Antireflective in $SiO_2/YVO_4:Yb^{3+}$ Bilayer Films for c-Si Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.*, **99**(12), 121110(2011).

[1-139] G. C. Jiang, X. T. Wei, Y. H. Chen, M. Yin, "Broadband Downconversion in Bi^{3+}, Yb^{3+}-Co-Doped YVO_4 Phosphor", *J. Nanosci. Nanotech.*, **11**(11), 9484–9488(2011).

[1-140] U. Rambabu S. -D. Han, "Synthesis and Luminescence Properties of Broadband Greenish-Yellow Emitting $LnVO_4:Bi^{3+}$ and $(Ln1, Ln2)VO_4:Bi^{3+}$ (Ln = La, Gd and Y) as Down Conversion Phosphors", *Ceram. Int.*, **39**(1), 701–708(2013).

[1-141] S. Xu, W. Xu, Y. Zhu, B. Dong, X. Bai, L. Xu, H. Song, "A Strategy for Calibrating the Actual Quantum Efficiency of Quantum Cutting in $YVO_4:Bi^{3+}(Nd^{3+}),Yb^{3+}$", *J. Appl. Phys.*, **113**(7), 073101(2013)

[1-142] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, "Crystal Structure Refinements of Zircon-Type MVO_4 (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)", *J. Solid State Chem.*, **109**(1), 197–202(1994).

[1-143] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**(5), 751–767(1976).

[1-144] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, “Structural Investigations of Several $LnVO_4$ Compounds”, *Inorg. Chim. Acta*, **248**(1), 85–88(1996).

[1-145] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, “Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal $BiVO_4$ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties”, *Chem. Mater.*, **13**(12), 4624–4628(2001).

[1-146] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham, “Novel Red Phosphors for Solid State Lighting; the System $Bi_xLn_{1-x}VO_4$; Eu^{3+}/Sm^{3+} (Ln = Y, Gd)”, *Solid State Comm.*, **131**(1), 65–69(2004).

[1-147] J. Ghamri, H. Baussart, M. Bras, J. -M. Leroy, “Spectroscopic Study of $Bi_xEu_{1-x}VO_4$ and $Bi_yGd_{1-y}VO_4$ Mixed Oxides”, *J. Phys. Chem. Solids*, **50**(12), 1237–1244(1989).

[1-148] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J. -H. Klepeis, B. Bursten, “Structure and Bonding in $SnWO_4$, $PbWO_4$, and $BiVO_4$: Lone Pairs vs Inert Pairs”, *Inorg. Chem.*, **46**(10), 3839–3850(2007).

[1-149] M. R. Dolgos, A. M. Paraskos, M. W. Stoltzfus, S. C. Yarnell, P. M. Woodward, “The Electronic Structures of Vanadate Salts: Cation Substitution as a Tool for Band Gap Manipulation”, *J. Solid State Chem.*, **182**(7), 1964–1971(2009).

[1-150] H. Liu, J. Yuan, Z. Jiang, W. Shangguan, H. Einaga, Y. Teraoka, “Roles of Bi, *M* and VO_4 Tetrahedron in Photocatalytic Properties of Novel $Bi_{0.5}M_{0.5}VO_4$ (*M* = La, Eu, Sm and Y) Solid Solutions for Overall Water Splitting”, *J. Solid State Chem.*, **186**, 70–75(2012).

[1-151] 森田眞, *4 錯イオン形発光中心*, 蛍光体ハンドブック第 2 章主要蛍光体とその光物性, オーム社, 1987, pp. 125–132.

[1-152] S. Z. Toma, F. F. Mikus, J. E. Mathers, “Energy Transfer and Fluorescence Processes in Bi^{3+} and Eu^{3+} Activated YVO_4“, *J. Electrochem. Soc.*, **114**(9), 953–955(1967).

[1-153] 小林洋志, *発光の物理*, 朝倉書店, 2000, pp. 28–30, 56–58.

[1-154] C Görller-Walrand, K Binnemans, *Spectral Intensities of f–f Transitions*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier B.V., North-Holland, 1998, vol. 25, pp. 101–264.

[1-155] K. Riwotzki, M. Haase, “Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO_4:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)”, *J. Phys. Chem. B*, 1**02**(50), 10129–10135(1998).

[1-156] A. Huignard, T. Gacoin, J. -P. Boilot, “Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO_4:Eu Phosphors”, *Chem. Mater.*, **12**(4), 1090–1094(2000).

[1-157] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y Lu, “Fabrication of Size Controllable YVO_4 Nanoparticles via Microemulsion-Mediated Synthetic Process”, *Solid State Commun.*, **124**(1–2), 35–38(2002).

[1-158] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, “Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline

YVO_4:Eu via Polyacrylamide Gel Method", *J. Solid State Chem.*, **177**(8), 2649–2654(2004).

[1-159] H. -Y. Xu, H. Wang, Y. -Q. Meng, H. Yan, "Rapid Synthesis of Size-Controllable YVO_4 Nanoparticles by Microwave Irradiation", *Solid State Commun.*, **130**(7), 465–468(2004).

[1-160] A. Zharkouskay, H. Lünsdorf, C. Feldmann, "Ionic Liquid-Based Synthesis of Luminescent YVO_4:Eu and YVO_4:Eu@YF_3 Nanocrystals", *J. Mater. Sci.*, **44**(15), 3936–3942(2009).

[1-161] S. Takeshita, T. Isobe, S. Niikura, "Low-Temperature Wet Chemical Synthesis and Photoluminescence Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphors", *J. Lumin.*, **128**(9), 1515–1522(2008).

[1-162] S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Effects of the Homogeneous Bi^{3+} Doping Process on Photoluminescence Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor", *J. Lumin.*, **129**(9), 1067–1072(2009).

[1-163] S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor", *J. Electrochem. Soc.*, **157**(3), J74–J80(2010).

[1-164] S. Takeshita, T. Watanabe, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Improvement of the Photostability for YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanoparticles Synthesized by the Citrate Route", *Opt. Mat.*, **33**(3), 323–326(2011).

[1-165] H. Ogata, T. Watanabe, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Wet Chemical Synthesis and Photoluminescence Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphors", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **18**, 102021(2011).

第 2 章 特性評価方法

2.1 結晶特性評価

2.1.1 粉末 X 線回折法(XRD)による結晶構造の同定

XRD 測定装置(RINT-2200, 理学電機)により、粉末試料の XRD プロファイルを測定した。20 mm × 18 mm × 0.2 mmt の充填部を持つガラス試料板に粉末試料を充填して検体とした。Table 2-1 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-1 Measurement conditions for XRD.

Parameter	Condition
Target	Cu Kα
Scanning axis	2 θ/θ
Measurement method	Continuance
Counting unit	cps
Scanning range	10.000°–60.000°
Scanning step	0.050°
Scanning speed	2° min^{-1}
Tube voltage	30 kV
Tube current	40 mA
Divergence slit	1°
Scatter slit	1°
Receiving slit	0.30 mm
Offset angle	0.000°

2.1.2 Scherrer 法による結晶子径の算出

XRD プロファイルのピークから結晶子径を算出する場合、より精密なプロファイルを得るために Table 2-2 に示した測定条件を設定した。

Table 2-2 Measurement conditions for precise XRD.

Parameter	Condition
Target	Cu Kα
Scanning axis	2 θ/θ
Measurement method	FT
Counting unit	counts
Scanning range	21.500°–28.502°
Scanning step	0.006°
Counting time	16.0
Tube voltage	30 kV
Tube current	40 mA
Divergence slit	1°
Scatter slit	1°
Receiving slit	0.15 mm
Offset angle	0.000°

得られたプロファイルは平滑化、バックグラウンド除去、$K\alpha_2$ 除去、吸収・スリット・非対称補正、LP 補正(ローレンツ補正, 偏光補正)を施した。さらにシリコン単結晶標準試料を用いた外部標準法で光学系に起因する回折線の拡がりを除去した。試料の結晶歪みを無視できると仮定して、結晶子径 d_{XRD} を Scherrer の式

$$d_{\mathrm{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2-1}$$

から算出した[2-1]。試料に起因する回折線の拡がりβは積分幅を用い、定数 K は 1 とした。λは波長である。

2.2 蛍光 X 線分析法(XRF)による組成分析

波長分散型 XRF 分析装置(ZSXmini II, 理学電機)により、粉末試料の蛍光 X 線強度を測定し、元素組成比を決定した。底面にポリプロピレンフィルム(6 μmt)を張った専用ホルダーに試料を入れてこれを検体とした。ナノ粒子粉末試料の元素比の測定はファンダメンタルパラメーター(FP)法による定性分析モードで行い、含有可能性のある Y、Bi、Eu および V について重量比を測定した後に元素比へと換算した。Table 2-3 に測定条件の詳細を示す。

第 5 章では、電気泳動堆積法で作製したナノコンポジット膜のナノ蛍光体とシリコーン変性アクリル樹脂の体積堆積比を XRF で決定した。膜の堆積および洗浄後に基板から堆積物を落とし、120 °C で 15 min 加熱したのちに粉末化したものを試料とした。ナノ蛍光体に含まれる V と樹脂に含まれる Si を定性分析モードで測定し、バックグラウンドを排除したネットの蛍光 X 線強度を元素ごとに求めた。あらかじめ作製した検量線を用いて、V と Si の蛍光 X 線強度の比からナノ蛍光体と樹脂と体積比を算出した。Table 2-3 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-3 Measurement conditions for XRF.

Parameter	Condition	
Analysis mode	Qualitative	Qualitative
Element	Y, Bi, Eu, V	V, Si
Target	Pd	Pd
Analyzing crystal	LiF1	LiF1 (V), PET (Si)
Detector	SC	SC (V), F-PC (Si)
Scanning step	0.020°	0.020° (V), 0.050° (Si)
Scanning time	0.4 s	1.2 s (V), 2.0 s (Si)
Slit	Std	Std
Tube voltage	40 kV	40 kV
Tube current	1.20 mA	1.20 mA
Measurement diameter	30 mm	30 mm
Atmosphere	Vacuum	Vacuum

2.3 試料の形態観察

2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)による試料の観察

TEM (Tecnai 12, FEI, 120 kV または Tecnai F20, FEI, 200 kV)により、ナノ粒子の形態を観察した。観察のために用いたマイクログリッド(普及品 B 型, 応研商事)の表面は疎水性である。親水性試料を観察するために、あらかじめ親水化処理装置(PIB-10, 真空デバイス)でマイクログリッドを親水化した。ただちに希薄ナノ粒子水分散液をこれに滴下し、30 °C で 1 day 乾燥させたものを検体とした。

2.3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による試料の観察

SEM (Sirion, FEI, S-4700, Hitachi, または JSM-7600F, JEOL)によりナノ粒子および膜試料の形態を観察した。ナノ粒子を観察する場合、希薄ナノ粒子水分散液を *p* 型シリコン基板(<0.02

Ω cm, Nilaco)上へ滴下して、30 °C で 1 day 乾燥させた。これを真鍮製の試料台に導電性カーボンテープで固定した。膜試料は基板ごと試料台へ固定し観察した。チャージアップを防ぐために、いずれもオスミウムを蒸着して検体とした。

2.3.3 光学顕微鏡による膜試料の観察

膜中の気泡やクラックを観察するため、デジタル CCD カメラ(Evolution MP, Media Cybernetics)を取り付けた光学顕微鏡(ECLIPSE E600W, Nikon)で膜試料の透過像を撮影した。撮影箇所は膜の中央部付近とした。

2.4 N_2 ガス吸着法による比表面積測定および一次粒子径の算出

自動比表面積・細孔分布測定装置(TriStar II 3020, Micromeritics)を用いて、N_2 ガスの吸着等温線を測定してナノ粒子粉末試料の比表面積を求めた。粉末試料は測定前に、前処理装置(VacPrep 061, Micromeritics)により真空中で 100 °C で 1 h 加熱した。N_2 ガスの吸着等温線を測定し、次式を用いる Brunauer-Emmett-Teller (BET)法によって解析した。

$$\frac{1}{Q\left(P_0/P-1\right)}=\frac{C-1}{Q_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{Q_m C} \tag{2-2}$$

ここで、Q は吸着量、Q_m は単分子層吸着量、P および P_0 は吸着平衡圧および飽和蒸気圧、C は定数である。吸着等温線は式(2-2)の左辺と相対圧 P/P_0 との関係(BET プロット)に一次的関係が認められる範囲を測定した。BET プロットを解析して得られた比表面積 S_{BET} とナノ粒子の密度ρを用いて、次式から球状粒子を仮定した場合の一次粒子径 d_{BET} を算出した。

$$d_{\mathrm{BET}}=\frac{6}{\rho S_{\mathrm{BET}}} \tag{2-3}$$

2.5 液中に分散したナノ粒子の特性評価

2.5.1 動的光散乱法(DLS)による流体力学的粒子径分布の測定

DLS 測定装置(HPPS, Malvern)により、液相中に分散した粒子の流体力学的粒子径分布を測定した。光路長 10 mm の二面透過石英セルにナノ粒子分散液を入れて検体とした。測定のため、必要に応じてナノ粒子水分散液試料を水で希釈した。平衡時間を 2 min に設定して 25.0 °C で測定した。測定光源の He-Ne レーザーの波長 633 nm における $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$、$YVO_4:Bi^{3+}$ および YVO_4 ナノ粒子の屈折率と吸収については、ドーパントの量に関わらず YVO_4 の物性値(屈折率 1.993, 吸収 0.010)を用いた。第 5 章で扱うシリコーン変性アクリル樹脂については

屈折率を 1.500 とし、吸収を 0.000 とした。25.0 °C で測定するため、分散媒の水の物性値は、粘度に 0.8872 cP、屈折率に 1.330 を用いた。

第 4 章では、ゾル中に分散したナノ粒子の流体力学的粒子径を希釈せずに測定した。分散媒のケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液の 25 °C における粘度は、濃度が 18.4 wt%のとき 1.28 cP と換算できるのでこれを用いた[2-2]。

2.5.2 レーザードップラー法によるゼータ電位の測定

ゼータ電位測定装置(Zetasizer Nano Z, Malvern)により、水中に分散したナノ粒子のゼータ電位を測定した。必要な場合は測定前に 0.1 M NaOH 水溶液で試料の pH を調整した。Table 2-4 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-4 Measurement conditions for zeta potentials.

Parameter	Condition
Model	Smoluchowski
F(*Ka*) value	1.5
Dispersant	Water
Dispersant viscosity	0.8872 cP
Dispersant dielectric constant	79
Temperature	25.0 °C
Equilibration time	2 min
Cell type	DTS-0060-Clear disposable zeta cell

2.6 Fourier 変換赤外(FT-IR)分光光度計による赤外吸収スペクトルの測定

FT-IR 測定装置(FT/IR-4200, 日本分光)により、粉末試料の赤外吸収スペクトルを測定した。測定は N_2 ガス雰囲気中で KBr 透過法により行った。KBr 粉末と測定試料をメノウ乳鉢で混合し、これをミクロ錠剤成形器(MT-1, ϕ3 mm, 日本分光)に充填した。さらに加圧成型して検体となるペレットを作製した。あらかじめ純粋な KBr ペレットを用いてバックグラウンドを測定し、試料のスペクトルを補正した。ピーク分離および解析は付属のソフトを使用して行った。Table 2-5 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-5 Measurement conditions for FT-IR spectra.

Parameter	Condition
Mode	Abs
Cumulative number	Auto
Resolution	2.0 cm^{-1}
Scanning area	4000–400 cm^{-1}
Sensitivity	Auto
Aperture	Auto
Interferometer speed	Auto
Filter	Auto

2.7 Raman 顕微鏡による Raman スペクトルの測定

Raman 顕微鏡(inVia StreamLine PlusB, Renishaw)により、粉末試料の Raman スペクトルを測定した。測定光には 785 nm レーザーを用いた。

2.8 紫外可視(UV-vis)透過・吸収スペクトルの測定

2.8.1 拡散反射法による粉末試料の吸収スペクトルの測定

積分球(ISN-470, 日本分光)を取り付けた UV-vis 吸光光度計(V-570, 日本分光)を用いて、拡散反射法により粉末試料の吸収スペクトルを測定した。専用セルに充填した粉末試料を検体とした。測定前には白色板(Spectralon SRS-99, Labsphere)を用いてベースライン測定を行い、検体の吸収スペクトルを補正した。光源には 200–340 nm で重水素ランプを、340–850 nm ではハロゲンランプを使用した。検出器には光電子増倍管を用いた。Table 2-6 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-6 Measurement conditions for transmission and absorption spectra.

Parameter	Condition
Response	Fast
Band width (UV-Vis)	2.0 nm
Band width (NIR)	8.0 nm
Scanning speed	200 nm min^{-1}
Scanning area	200–850 nm
Data point interval	1.0 nm

2.8.2 板状試料の透過スペクトルの測定

UV-vis 吸光光度計(V-570, 日本分光)を用いて、板状試料の透過スペクトルを測定した。膜試料については基板側を検出器側に、膜側を光源側に向けて設置した。あらかじめ試料を設置せずに測定したベースラインを用いて、測定した試料の透過スペクトルを補正した。測定条件の詳細は、先述の拡散反射法による吸収スペクトルの測定と同じである。

2.9 蛍光特性評価

2.9.1 蛍光(PL)および励起(PLE)スペクトルの測定

蛍光分光光度計(FR-6500, 日本分光)により、試料の PL および PLE スペクトルを測定した。粉末試料は専用セルに充填したものを検体とした。膜試料は積分球に密着させて固定し、励起光を膜に当て、基板側からの発光を検出する方法で測定した。励起光の二次光の検出を防ぐため、検出器側にカットフィルター(Y-43, 東芝硝子)を設置した。測定感度は、試料形態ごとに適当な発光強度が得られるように設定した。Table 2-7 に測定条件の詳細を示す。

Table 2-7 Measurement conditions for PL and PLE spectra.

Parameter	Condition
Excitation band width	3 nm
Emission band width	3 nm
Response	1 s
Scanning area (PL)	500–720 nm ($YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$), 400–750 nm ($YVO_4:Bi^{3+}$)
Scanning area (PLE)	250–500 nm
Data point interval	0.1 nm
Scanning speed	100 nm min^{-1}

得られたスペクトルに対して補正を行い、測定装置固有の感度の波長依存性を除去した。補正に使用した標準データは、220–600 nm の波長域でローダミン B のエチレングリコール溶液(5.5 g L^{-1})を測定したデータと、350–750 nm の波長域で副標準光源(ESC-333, 日本分光)を測定したデータを結合して作製した。

2.9.2 蛍光量子効率の測定

粉末試料の蛍光量子効率の測定は、専用セルに充填して検体とし、蛍光分光光度計へ取り付けた積分球ユニット(ISF-513, 日本分光)に設置して行った。励起光の波長を 365.0 nm として、検体の 350−720 nm の範囲の PL スペクトルを測定した。また、同じ条件で白色板を測定して入射励起光のスペクトルを得た。蛍光量子効率 *QE* は、

$$QE = \frac{I_{em}}{I_{ex} - I_{ref}} \tag{2-4}$$

と定義される。ここで、I_{em}、I_{ex}、および I_{ref} はそれぞれ試料による発光、白色板で測定した入射励起光、および試料により反射された励起光の積分強度である。また、試料による励起光の吸収率 A_{365} は次のように計算される。

$$A_{365} = 1 - \frac{I_{ref}}{I_{ex}} \tag{2-5}$$

2.9.3 連続的な励起光照射下における光安定性の評価

蛍光分光光度計により、連続的な励起光照射下における蛍光強度の経時変化を測定した。この光退色曲線の測定条件の詳細を Table 2-8 に示す。

Table 2-8 Measurement conditions for photobleaching curves.

Parameter	Condition
Measurement mode	Standard
Data point interval	10 s
Excitation band width	20 nm
Emission band width	3 nm
Response	1 s
Excitation wavelength	365.0 nm
Emission wavelength	619.5 nm
Measurement time	7200, 10800, and 21600 s

第 2 章の参考文献

[2-1] 理学電機株式会社 X 線研究所, *X 線回折ハンドブック*, 第 2 版, 国際文献印刷社, 1999, p. 80.

[2-2] J. C. J. van der Donck, H. N. Stein, “Viscosity of Silicate Solutions”, *Langmuir*, **9**(9), 2276–2280(1993).

第 3 章 バーコート法による YVO_4 系ナノ粒子/ポリウレタン樹脂ナノコンポジット膜の作製と特性評価

3.1 緒言

3.1.1 無色透明な $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ ナノ蛍光体波長変換膜の作製

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ ナノ粒子を利用した無色透明な波長変換膜は、近紫外励起白色 LED や太陽電池用波長変換膜などへの応用が期待できる。実用性の観点から、ナノ蛍光体の保護や、膜の耐久性や柔軟性の付与などを目的として、他の材料と複合化した膜が作製される。ナノ粒子が樹脂に分散した透明なナノコンポジット膜を作製するためには、高い透光性を有する樹脂を選択することに加え、ナノ粒子の凝集を抑制する必要がある。本研究で利用するクエン酸イオンで表面修飾されたドープ型 YVO_4 ナノ粒子は水中でよく分散するため、近紫外域から近赤外域にかけて光を吸収しない親水性の樹脂を利用して透明な塗料液を調製できると予想される。ナノ粒子がよく分散した樹脂水溶液を基板に塗布し乾燥することで透明なナノコンポジット膜を作製できると考えられる。

3.1.2 研究目的

本章では、ドープ型 YVO_4 ナノ粒子が樹脂水溶液中に分散した塗料液を調製し、無色透明なナノコンポジット膜の作製を検討した。ナノ粒子には、Bi^{3+}や Eu^{3+}のドープによる光学特性への影響を比較するため、YVO_4 ナノ粒子、$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子および $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を用いた。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子は Bi^{3+}濃度が異なる 3 種類を用意した。樹脂には近紫外域から近赤外域にかけて光を吸収しない親水性のポリウレタン樹脂を選択した。膜の作製にはバーコート法を選択した。この方法は等間隔で溝が刻まれたバーコーターを利用して、基板上に塗料液を均一に引き伸ばして塗布する。溝の断面積により基板上に残る液量を調節できるため、使用するバーコーターの選択により膜厚を制御できる。ガラス基板上に塗布した膜を乾燥させて、ナノコンポジット膜試料を得た。光学特性を比較するため、膜が含有するナノ粒子の種類や膜厚が異なる膜試料を作製した。

ナノ粒子の本来の特性を評価するために、ナノ粒子の乾燥粉末を試料として測定した。X 線分析により結晶構造の同定や含有元素比の定量を行った。TEM 観察や BET 法による比表面積から一次粒子径を測定し、XRD ピークを利用した Scherrer 法により結晶子径を算出した。また、水中での流体力学的粒子径を DLS で測定した。クエン酸イオンのナノ粒子表面への吸着について、FT-IR スペクトルで分析した。また、UV-vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび蛍光量子効率を測定し、ドーパントの異なる各ナノ粒子の光学特性を比較した。

作製したナノコンポジット膜試料は、透過スペクトルと蛍光スペクトルを測定し、含有するナノ粒子の光学特性と対応させて評価した。また、成膜による可視域の透光性の変化について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 使用した試薬

本章の実験で使用した試薬を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Reagents.

Reagent	Sample No.	Concentration or purity	Maker
YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticle paste*	(I)	38.8 wt%	SINLOIHI
YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticle paste*	(II)	29.2 wt%	SINLOIHI
YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticle paste *	(III)	52.7 wt%	SINLOIHI
YVO_4:Bi^{3+} nanoparticle paste *	(IV)	32.9 wt%	SINLOIHI
YVO_4 nanoparticle paste *	(V)	31.5 wt%	SINLOIHI
Anionic hydrophilic polyurethane resin emulsion (Hydran, WLS-213)	-	35.0 wt%	DIC
Acetone	-	>95 vol%	Taisei Kagaku

*: シンロイヒ(株)に委託して合成された試料。

ナノ粒子ペーストは粒子が高濃度で水に分散したものである。ポリウレタン樹脂は水系エマルションを用意した。このポリウレタン樹脂の膜は、Fig. 3-1 に示すように近紫外域から可視域にかけて吸収を持たないことを確認した。以上の水分散ペースト中および水溶液中のナノ粒子および樹脂の重量濃度を表中に示した。

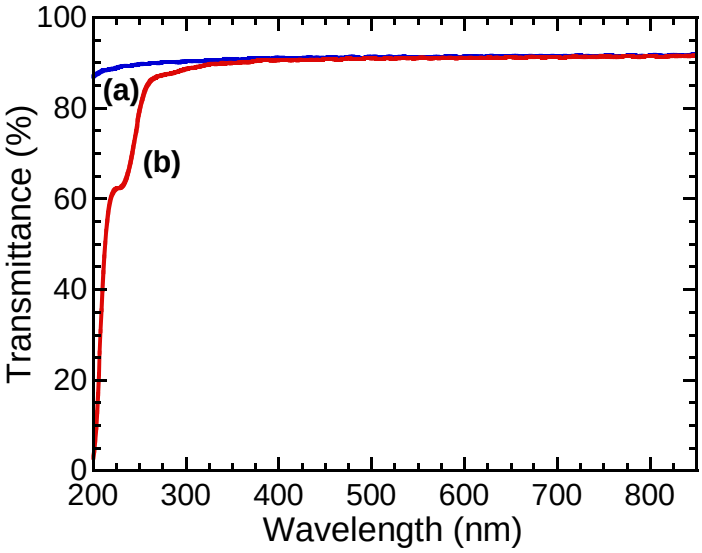
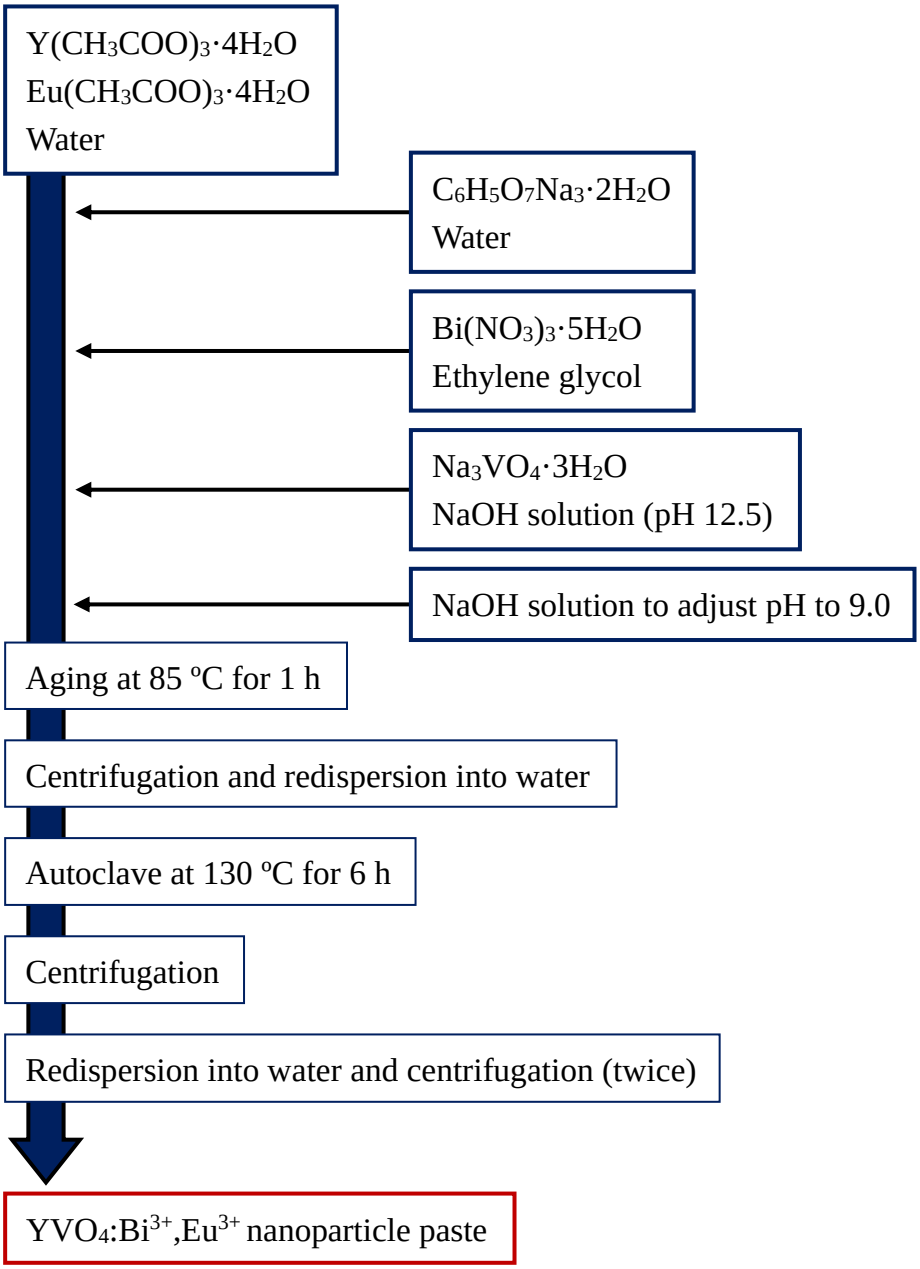


Fig. 3-1 Transmission spectra of (a) a quartz glass substrate and (b) a polyurethane resin film coated on the substrate.

ナノ粒子は三価金属カチオン(Y^{3+}、Bi^{3+}および Eu^{3+})の原料の仕込み比のみを変えて、いずれも同様にクエン酸ゲル前駆体を介した液相法で合成され、かつオートクレーブ処理を施されたものである[3-1]。典型的な例として、YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子(II)ペーストの作製方法を示す。$Y(CH_3COO)_3{\cdot}4H_2O$ (84.94 mmol)および $Eu(CH_3COO)_3{\cdot}4H_2O$ (53.70 mmol)を脱イオン水(150.00 g)に溶解した。この溶液を、クエン酸ナトリウム二水和物(53.94 mmol)を脱イオン水(78.90 g)に溶解させた溶液に加えた。さらに、$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (10.50 mmol)をエチレングリコール(22.50 g)に溶解させた溶液を、これに加えた。また、得られた白色のクエン酸前駆体サスペンションに、$Na_3VO_4{\cdot}3H_2O$ (134.11 mmol)を pH12.5 の NaOH 水溶液(150.00 g)に溶解させた溶液を加え、NaOH 水溶液で pH 9.0 に調整した。これを 85 °C で 1 h 熟成し、室温まで冷却した。熟成後のコロイド溶液を 12,000 rpm で 1 h 遠心分離し、沈降したペーストを回収した。さらにこれを脱イオン水へ再分散させ、オートクレーブ中で 130 °C で 6 h 水熱処理した。このコロイド溶液を室温まで冷却したのちに 12,000 rpm で 1 h 遠心分離し、ペーストを得た。これを脱イオン水へ再分散させてから 12,000 rpm で 1 h 遠心分離する操作を 2 回繰り返し、最終的なナノ粒子ペーストを得た。以上の手順を Scheme 3-1 に示す。また、Table 3-2 に各ナノ粒子の仕込み比を示す。



Scheme 3-1 Preparation procedure of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle paste.

Table 3-2 Nominal compositions of nanoparticles (I)–(V).

Material	Sample No.	Nominal composition (at%)		
		Y	Bi	Eu
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	60.8	3.6	35.6
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	57.0	7.0	36.0
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(III)	48.9	15.0	36.0
$YVO_4:Bi^{3+}$	(IV)	96.5	3.5	-
YVO_4	(V)	100.0	-	-

3.2.2 試料の作製

3.2.2.1 ナノ粒子乾燥粉末試料の作製

ナノ粒子水分散ペーストを 30 °C で 1 day 乾燥させ、メノウ乳鉢で解砕してナノ粒子乾燥粉末試料を得た。

3.2.2.2 波長変換膜試料の作製

3.2.2.2.1 成膜用塗料の調製

成膜に用いる塗料は、ナノ粒子ペーストを水に分散させ、ポリウレタン樹脂エマルションと混合したもので、3 種類の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)と $YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)および YVO_4 ナノ粒子(V)を用いた 5 種類を用意した。これらの粒子の密度は組成の違いから異なるので、Y^{3+}、Bi^{3+}および Eu^{3+}の仕込み比と正方晶の YVO_4、$BiVO_4$、および $EuVO_4$ の密度から算出した。ICDD カードによる正方晶の YVO_4、$BiVO_4$、および $EuVO_4$ の密度を Table 3-3 に示す。ただし、密度が掲載されていない場合は格子定数から求めた体積と式量を用いて理論密度を算出した。また算出した各ナノ粒子の理論密度を Table 3-4 に示す。

Table 3-3 Densities of tetragonal vanadates from ICDD data.

Material	Density (g cm^{-3})	ICDD No.
YVO_4	4.247	17-341
$BiVO_4$	6.913	48-744
$EuVO_4$	5.316	15-809

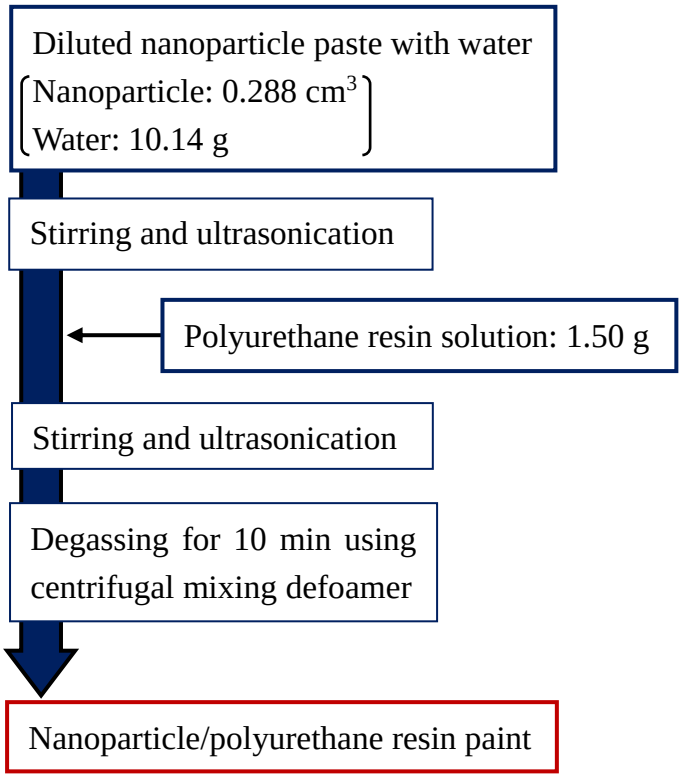
Table 3-4 Theoretical densities of nanoparticles (I)–(V).

Material	Sample No.	Theoretical density ($g\ cm^{-3}$)
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	4.728
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	4.818
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(III)	5.032
$YVO_4:Bi^{3+}$	(IV)	4.343
YVO_4	(V)	4.247

塗料を調製するに当たり、まずナノ粒子が 0.288 cm^3 含まれるだけのナノ粒子水分散ペーストをとり、ナノ粒子ペーストに含まれる水の量との合計が 10.14 g となる量の水を加えた。撹拌および超音波照射をして透明な分散液を得た。さらにポリウレタン樹脂エマルションを 1.50 g 加えて撹拌および超音波照射をした。これをキャップを取り付けた 10 mL の注射用シリンジに仕込み、気泡を除くためにミキサー(AR-100, THINKY)で撹拌・脱泡処理を連続してそれぞれ 15 s、10 min 行い塗料とした。成膜に用いた各塗料の配合を Table 3-5 に示す。また、塗料の調製方法を Scheme 3-2 に示す。

Table 3-5 Components of prepared paints.

Material	Sample No.	Paste (g)	Resin solution (g)	Water (g)
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	3.50	1.50	8.00
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	3.57	1.50	7.96
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(III)	3.22	1.50	8.37
$YVO_4:Bi^{3+}$	(IV)	3.79	1.50	7.60
YVO_4	(V)	3.87	1.50	7.49



Scheme 3-2 Preparation procedure of aqueous polyurethane resin paints containing nanoparticles.

3.2.2.2.2 ナノコンポジット膜試料の作製

注射器から射出した塗料をソーダガラス基板(3.5 mm × 3.5 mm × 2 mmt)上にバーコーター(No. 4, 20, 80, 第一理化)で塗布し、100 °C で 15 min 乾燥させてナノ粒子が樹脂に分散したナノコンポジット膜試料を得た。樹脂の密度を 1.2 g cm^{-3} とすると、この膜のナノ粒子の体積分率は 39.6 vol%と算出できる。ただし、膜中には空隙がなく、ナノ粒子と樹脂で密に膜が構成されているものと仮定した。膜厚の測定にはマイクロメーターを使用した。

3.3 結果および考察

3.3.1 YVO_4系ナノ粒子の特性評価

3.3.1.1 XRD による結晶構造の同定

本研究で扱う YVO_4 系ナノ粒子は、アモルファスのクエン酸イオン前駆体を加熱熟成により結晶化させて得られる。ナノ粒子(I)–(V)粉末試料の XRD プロファイルを Fig. 3-2 に示す。いずれもアモルファス性の物質に起因するハローは見られず、結晶性ピークのみが現れた。ICDD データとの比較により、すべてのピークが正方晶 YVO_4 に帰属され、単相であることがわかった。

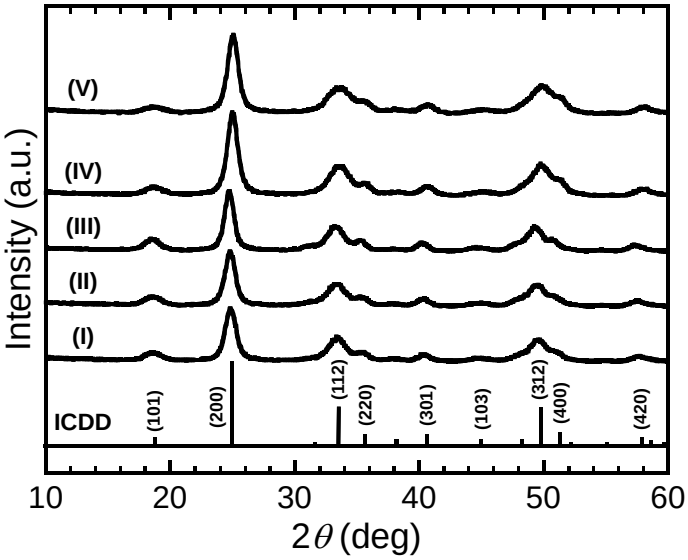


Fig. 3-2 XRD profiles of nanoparticle (I)–(V) powder samples. The ICDD datum of tetragonal YVO_4 (No.17-341) is also shown.

3.3.1.2 XRF による元素比分析と XRD による格子面間隔の測定

合成した YVO_4 系ナノ粒子(I)–(V)の粉末試料が含有する Y、Bi および Eu の元素比を XRF で測定した。Table 3-6 に示すように、実際に試料が含有する元素の比は Table 3-2 で示した仕込み比にほぼ一致した。

Table 3-6 Nanoparticle properties.

Material	Sample No.	Measured composition (at%) Y	Bi	Eu	Mean hydrodynamic size (nm)	*QE* (%)
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	61.6	3.8	34.6	26.1 ± 7.6	16.5
	(II)	56.8	7.3	35.9	22.9 ± 7.1	21.4
	(III)	46.7	15.6	37.6	24.8 ± 7.5	7.3
$YVO_4:Bi^{3+}$	(IV)	96.0	4.0	-	16.8 ± 5.2	-
YVO_4	(V)	-	-	-	16.2 ± 4.8	-

XRD で観測したピークから格子面間隔の変化について評価した。Fig. 3-3 に、精密に測定したナノ粒子(I)–(V)粉末試料の(200)面に帰属される XRD ピークを示す。ピーク位置のシフトが見られるが、これは格子面間隔の変化を意味する。Table 3-7 にそれぞれのピーク位置から求めた格子面間隔を示す。ドーパントの含有量が増大するほど格子面間隔が増大した。これは Y^{3+}サイトに置換する Bi^{3+}および Eu^{3+}のイオン半径が Y^{3+}よりも大きいことに起因する。正方晶 YVO_4 の Y^{3+}サイトは O^{2-}に対し 8 配位であり、Shannon が報告した 8 配位の結晶半径によると、Y^{3+}の 116 pm に対して Bi^{3+}は 131 pm、Eu^{3+}は 121 pm である[3-2]。$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)および YVO_4 ナノ粒子(V)の格子面間隔は 3.56 Å であり、ICDD データとよく一致した。前者は Bi^{3+}含有量が少ないため、平均的な格子面間隔に与える影響が小さかったと推察される。$YVO_4:Bi^{3+}:Eu^{3+}$ナノ粒子(I)の格子面間隔はこれらより大きく、3.58 Å であった。$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)と Bi^{3+}含有量は同等であるが、Eu^{3+}を多量にドープしているため格子面間隔の増大が見られたと考えられる。より Bi^{3+}含有量が多い $YVO_4:Bi^{3+}:Eu^{3+}$ナノ粒子(II)および(III)の格子面間隔はさらに増大して 3.59 Å であった。

Table 3-7 Results of XRD analysis on the (200) peak for nanoparticles (I)–(V).

	$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$			$YVO_4:Bi^{3+}$	YVO_4	
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	Ref.*
Peak position (deg)	24.83	24.81	24.75	24.99	25.00	25.00
Lattice spacing (Å)	3.58	3.59	3.59	3.56	3.56	3.56
Crystallite size (nm)	7.6	7.6	8.8	7.4	7.3	-

*: The ICDD datum of tetragonal YVO_4 (No. 17-341).

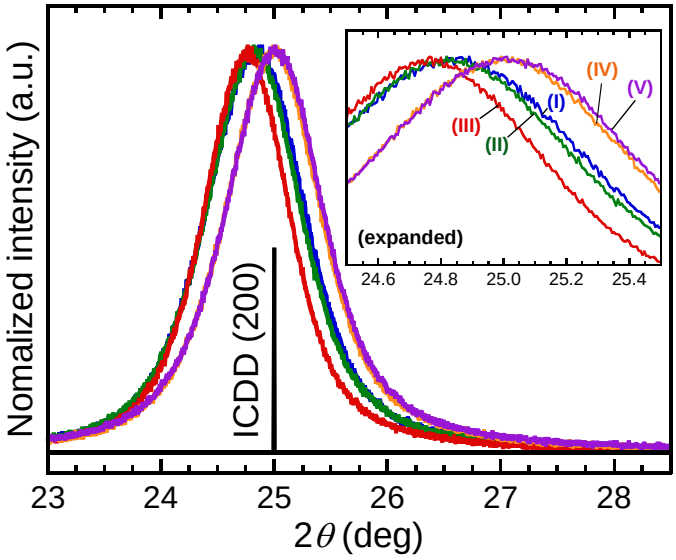


Fig. 3-3 Precisely measured XRD (200) peaks of nanoparticle (I)–(V) powder samples. The ICDD datum of tetragonal YVO_4 (No.17-341) is also shown.

3.3.1.3 粒子径の評価

Fig. 3-4 に YVO_4 系ナノ粒子(I)–(V)の TEM 像を示す。重なっているが、およそ 10 nm よりも小さい粒子が主に観察された。それらは一次粒子と考えられる。よく離散して個々の形状が明確なナノ粒子(I)について、粒子径分布を求めて Fig. 3-5 に示した。平均粒子径は 3.1 ± 1.1 nm であった。次に、乾燥させた YVO_4 系ナノ粒子(I)–(V)粉末試料の N_2 ガス吸着量を測定し(Fig. 3-6(A))、BET プロット(Fig. 3-6(B))から比表面積を求めた。比表面積およびそれらの値から球形粒子を仮定して算出した一次粒子径を Table 3-8 に示す。見積もられた一次粒子径はいずれも 10 nm 未満であった。ナノ粒子(I)の一次粒子径 4.3 nm は、TEM 像より求めた平均粒子径 3.1 nm に近い。さらに、Fig. 3-3 に示したナノ粒子(I)–(V)粉末試料の(200)面の XRD ピークから、Scherrer 法により結晶子径を算出した。Table 3-7 に示すように、(200)面に垂直な方向の結晶子径はいずれも 10 nm 未満であった。以上のように、TEM 観察、比表面積および Scherrer 法から求めた一次粒子径および結晶子径はいずれも 10 nm 未満であった。これらの結果より、合成したナノ粒子の一次粒子は 10 nm 未満の単結晶といえる。

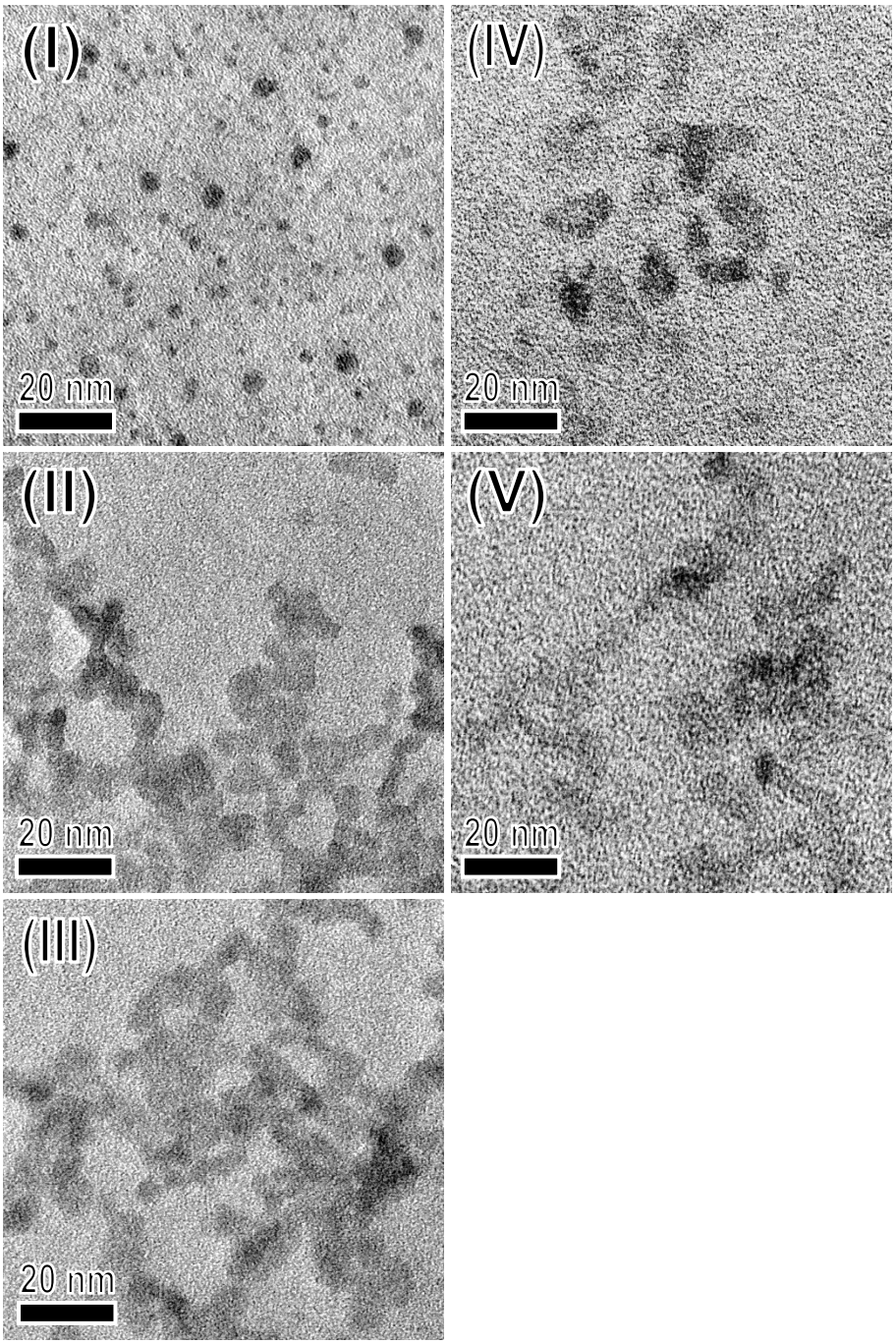


Fig. 3-4 TEM images of nanoparticles (I)–(V).

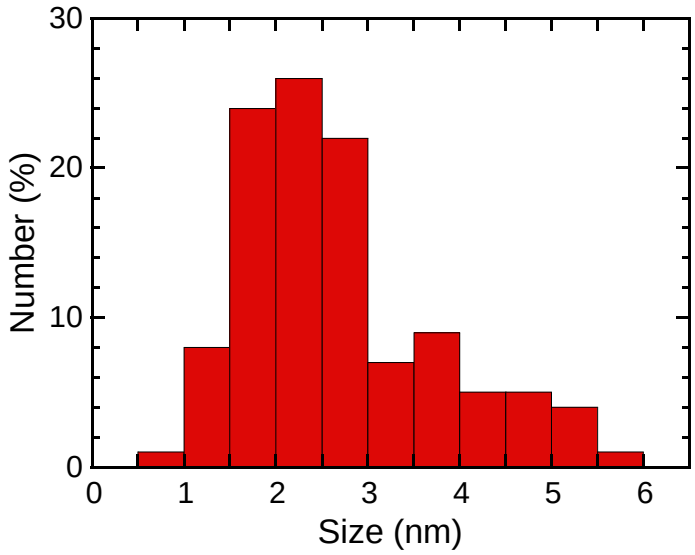


Fig. 3-5 Size distribution of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle (I) determined from the TEM image shown in Fig. 3-4(I).

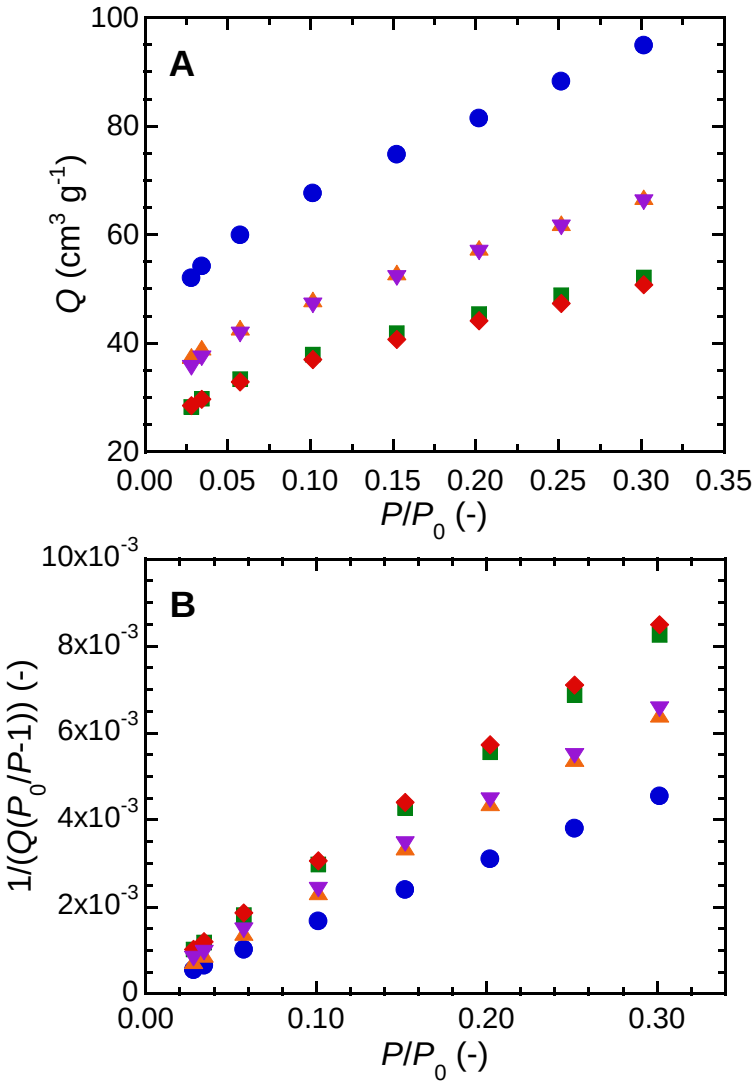


Fig. 3-6 (A) Changes in amount of adsorbed N_2 (Q) with relative pressure (P/P_0) and (B) BET plots of nanoparticle (I)–(V) powder samples. Blue circles: YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} (I); green squares: YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} (II); red diamonds: YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} (III); orange triangles: YVO_4:Bi^{3+} (IV); purple inverted triangles: YVO_4 (V).

Table 3-8 Specific surface areas and primary sizes of nanoparticles (I)–(V).

	$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$			$YVO_4:Bi^{3+}$	YVO_4
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Specific surface area ($m^2\ g^{-1}$)	296	164	158	208	206
Primary particle size (nm)	4.3	7.6	7.5	6.6	6.9

水中に分散した YVO_4 系ナノ粒子(I)–(V)の流体力学的粒子径分布を Fig. 3-7 に示す。また、これらの分布より算出した平均粒子径を Table 3-6 に示す。いずれも平均で 20–30 nm 程度のナノ粒子が水中に分散した。この大きさは先述の一次粒子径よりも数倍大きいため、水中に分散したナノ粒子は数個の一次粒子の凝集体であると考えられる。各ナノ粒子の平均粒子径にはばらつきが見られる。これは、凝集体を構成する一次粒子の平均の数がそれぞれ異なるためと考えられる。ただし、合成回数が一回であるため、凝集体の大きさの違いに関する有意性は明らかでない。

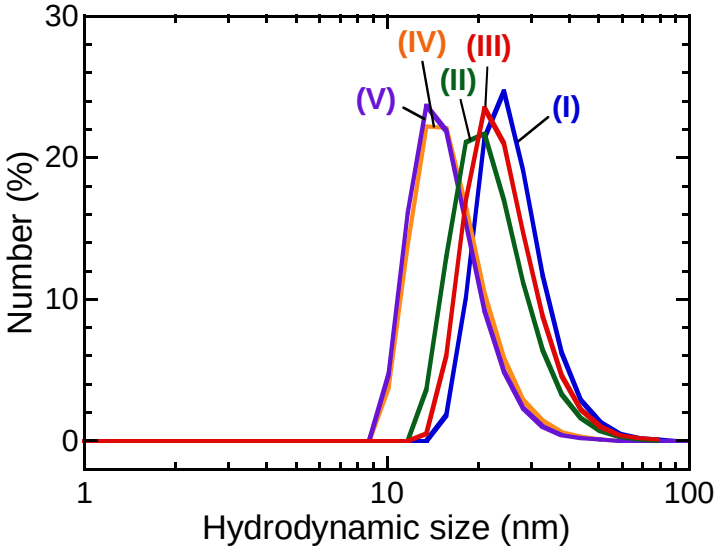


Fig. 3-7 Hydrodynamic size distributions of nanoparticles (I)–(V) dispersed in water.

3.3.1.4 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の分析

Fig. 3-8 に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)の FT-IR スペクトルを示す。1626 cm^{-1} のショルダーピーク(No. 1)は H_2O の変角振動δ(OH)に帰属できる[3-3]。これは試料に吸着した水に起因す

る。1571 cm^{-1} および 1499 cm^{-1} でクエン酸イオンのカルボキシレート基の非対称伸縮振動 $\nu_{as}(COO^-)$に帰属できるピーク(No. 2 および 3)が見られた[3-4]。一方、1380 cm^{-1} では対称伸縮振動$\nu_s(COO^-)$に帰属できるピーク(No. 4)が見られた[3-4]。カルボキシレート基は、金属カチオンへ単座または二座で配位する。クエン酸塩は、COO^-の非対称および対称伸縮振動のピーク間距離が 300 cm^{-1} 以上のときは単座配位、300 cm^{-1} 以下のときは二座配位をとる[3-5]。したがって、試料が含有するクエン酸イオンは二座配位でナノ粒子に吸着している。二座配位をとるカルボキシレート基は、二つのカチオンに配位する架橋型と、一つのカチオンに配位するキレート型へさらに分別される。架橋型はキレート型よりも$\nu_s(COO^-)$とのピーク間距離が大きいとされる[3-6,7]。したがって、1571 cm^{-1} のピークは架橋型、1499 cm^{-1} のピークはキレート型に帰属できる。1255 cm^{-1} の小さなピーク(No. 5)は C−O 結合の伸縮振動ν(CO)に帰属される[3-8]。以上のピークはいずれもクエン酸イオンに起因する。したがって、粒子にはクエン酸イオンが吸着しており、その負電荷に起因する静電反発により強く凝集することなく、ナノサイズで水中で分散できたと考えられる。792 cm^{-1} および 447 cm^{-1} に現れたピーク(No. 6 および 7)は、それぞれ V−O 結合の伸縮振動ν(VO)および Y−O 結合の伸縮振動ν(YO)に帰属される[3-9]。これら二つのピークは試料が含有する無機成分に起因する。なお、他の YVO_4 系ナノ粒子についても同様の結果が得られた。

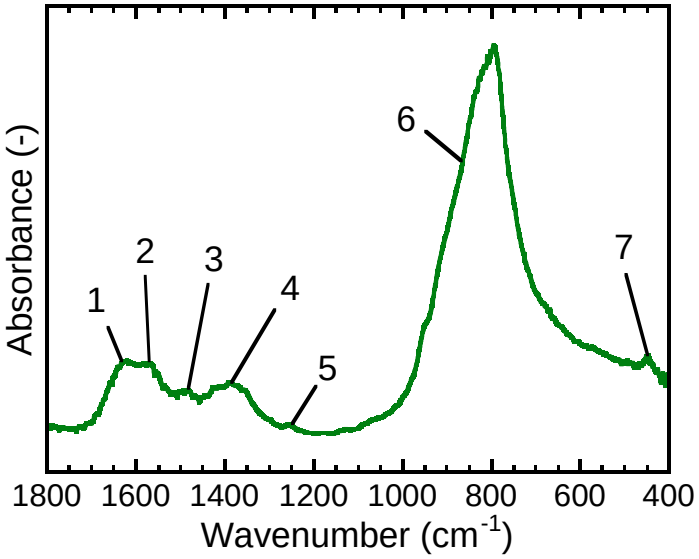


Fig. 3-8 FT-IR spectrum of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle (II).

3.3.1.5 UV-vis 吸収特性の比較

YVO_4 系ナノ粒子(I)–(V)粉末試料の UV-vis 吸収スペクトルを Fig. 3-9 に示す。いずれのスペ

クトルにも、~400 nm より短波長側にブロードなピークが見られた。これはそれぞれのナノ粒子の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$、$YVO_4:Bi^{3+}$、および YVO_4 のバンド間遷移に起因する吸収である。ナノ粒子の Bi^{3+}含有量が増大するにしたがい吸収端のレッドシフトが見られ、近紫外域の吸収が増大した。これは、YVO_4 のもつ価電子帯および伝導帯に対する Bi^{3+}の 6s 軌道と 6p 軌道の寄与がそれぞれ増大し、バンドギャップが減少したことに起因すると考えられる。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)については、バンド間遷移に帰属されるブロードなピークに加えてシャープなピークが見られた。それらは Eu^{3+}の $^7F_{0,1}\rightarrow{}^5L_6$ 遷移および $^7F_{0,1}\rightarrow{}^5D_{2,3}$ 遷移に帰属される[3-10]。さらに、~250 nm では $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$の電荷移動遷移のピークが重なっていると考えられる[3-11]。

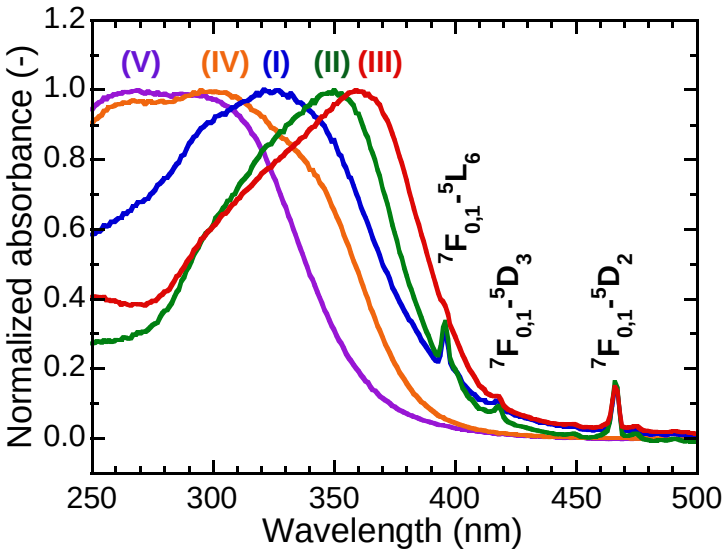


Fig. 3-9 UV-vis absorption spectra of nanoparticle (I)–(V) powder samples.

3.3.1.6 蛍光特性の比較

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)粉末試料の PLE および PL スペクトルを Fig. 3-10 に示す。PLE スペクトルには、~250 nm に $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$の電荷移動遷移によるブロードなピークが、330–350 nm にバンド間遷移に起因するブロードなピークがそれぞれ見られた。また、Eu^{3+}の $^7F_{0,1}\rightarrow{}^5L_6$ および $^7F_{0,1}\rightarrow{}^5D_{2,3}$ 遷移に帰属されるシャープなピークも見られた。これらのピークは UV-vis 吸収スペクトルに見られた吸収ピークと対応する。Bi^{3+}含有量の増大とともに PLE スペクトルのバンド間遷移に起因するピークがレッドシフトし、そのピーク強度が大きく低下した。365.0 nm の励起光で測定した蛍光量子効率 *QE* を Table 3-6 に示す。*QE* は Bi^{3+}含有量が $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)の 7.3 at%のときに最大値となり、また 15.6 at%で最低値をと

った。これは濃度消光や、イオン半径の大きな Bi^{3+}がより高濃度で置換固溶するのに伴い格子歪みが増大したことなどに起因すると考えられる。PL スペクトルには、Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 1, 2, 3, 4)遷移に帰属されるシャープなピークが見られた。とくに、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移に帰属される赤色の 619.5 nm のピークが最も強い。この遷移は Laporte 禁制の電気双極子遷移であるが、正方晶 YVO_4 の Y^{3+}サイトは対称性の低い D_{2d} であるため[3-12]、Eu^{3+}が Y^{3+}サイトに置換固溶すると禁制が一部許容され、強い赤色発光を示す。

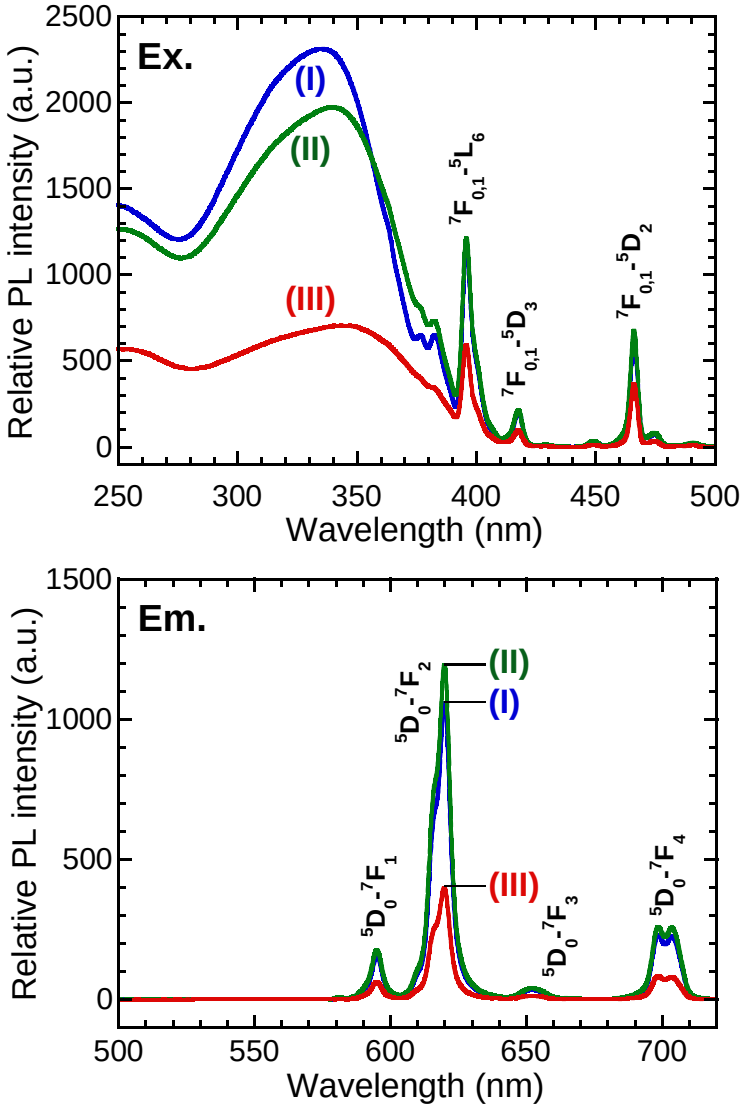


Fig. 3-10 PLE and PL spectra of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticle (I)–(III) powder samples. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

Eu^{3+}をドープしていない$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)粉末試料のPLEおよびPLスペクトルをFig. 3-11に示す。PLEスペクトルでは近紫外域に$YVO_4:Bi^{3+}$のバンド間遷移に起因するブロードなピークが見られた。PLスペクトルでは、近紫外光による励起でBi^{3+}の6s6p→$6s^2$遷移に帰属できる黄色のブロードなピークが見られた。一方、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)には、Fig. 3-10に示したようにBi^{3+}による発光は観測されなかった。励起したBi^{3+}からEu^{3+}へのエネルギー遷移が効率良く起こるためと考えられる。

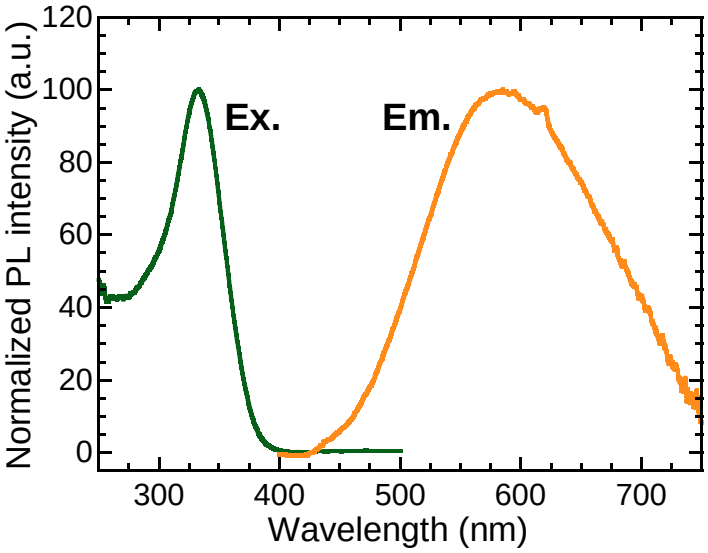


Fig. 3-11 PLE and PL spectra of $YVO_4:Bi^{3+}$ nanoparticle (IV) powder sample. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 580.0 nm.

3.3.2 ナノコンポジット膜試料の特性評価

3.3.2.1 TEMによる粒子形態の観察

Fig. 3-12に示すように、TEMでポリウレタン樹脂中のナノ粒子の形態を観察した。ここでは$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)を用いている。Fig. 3-4の$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)のTEM像と比較すると、同様に分散したナノ粒子が観察された。このナノ粒子の水中での流体力学的粒子径である22.9 ± 7.1 nm以上の大きな粒子は見られない。水中で分散していた凝集体は、樹脂中でさらに凝集することなく分散するといえる。このナノ粒子は表面にクエン酸イオンが吸着しており親水性である。用いたポリウレタン樹脂は、カルボキシレート基で負に帯電している[3-13]。つまり、ナノ粒子と樹脂エマルションはいずれも負の静電反発力を有するために、樹脂との複合化に際してナノ粒子は水中で分散していた凝集体以上に凝集しなかったと考えられる。

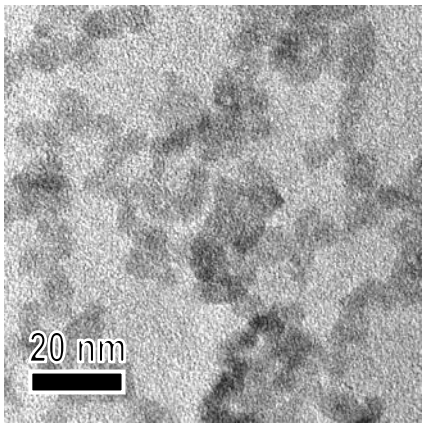


Fig. 3-12 TEM images of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle (II) with polyurethane resin.

3.3.2.2 Bi^{3+}および Eu^{3+}のドープの有無による光学特性比較

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)、$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)および YVO_4 ナノ粒子(V)が分散したナノコンポジット膜試料(膜厚 9 μm)の透過スペクトルを Fig. 3-13 に示す。また、ソーダガラス基板およびナノ粒子を含まないブランク樹脂膜試料のスペクトルも示す。ナノコンポジット膜試料の近紫外域の透過率について、基板およびブランク膜試料と比較すると、いずれも大きな低下を示した。これは、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$、$YVO_4:Bi^{3+}$および YVO_4 のバンド間遷移に起因する吸収による。ナノ粒子の Bi^{3+}含有量が増大するとともに、ナノコンポジット膜試料の透過率の立ち上がりが長波長側へシフトした。これは、Bi^{3+}のドープによるナノ粒子のバンドギャップの減少に起因すると考えられる。つまり、ナノ粒子の吸収特性がナノコンポジット膜試料の吸収特性として現れたといえる。なお、ナノコンポジット膜試料の可視域の透過率は一致して、80%以上を示した。ナノ粒子の光散乱強度が十分に小さいため高い透過率が得られたと考えられる。しかし、ナノコンポジット膜試料は基板およびブランク膜試料よりも可視域の透過率が低い。この透過率の低下の原因として、屈折率の高い膜の作製による反射率の増大が挙げられる。基板とブランク膜試料のスペクトルは、全ての波長域で一致した。これはポリウレタン樹脂が吸収をもたず、かつその屈折率がソーダガラスとほぼ等しいためである。一方、ナノコンポジット膜はマトリクスと分散ナノ粒子の中間的な性質を有すると考えられる。したがって、ナノ粒子が分散した樹脂膜の屈折率は、純粋な樹脂膜の値と異なる。屈折率 n_i の物質が体積分率 f_i で混在した N 成分系の有効屈折率 n_e は、Bruggemann の有効媒質近似式で算出できる[3-14]。

$$0 = \sum_{i=1}^{N} f_i \frac{n_i^2 - n_e^2}{n_i^2 + 2n_e^2} \tag{3-1}$$

ナノコンポジット膜中の空隙が無視でき、ナノ粒子と樹脂のみの 2 成分系であると仮定して有効屈折率を計算する。YVO_4 の屈折率を 2.0 とし[3-15]、ポリウレタン樹脂の屈折率を 1.5 とした場合、膜中のナノ粒子の体積分率が 39.6 vol%であるから有効屈折率は 1.7 となる。屈折率が 1.0 の空気と屈折率が 1.5 および 1.7 の物質との平坦な界面における垂直入射光の反射率は、それぞれ 4.0%および 6.7%となる。透過率の低下は、このような屈折率の大きいナノコンポジット膜の作製による反射率の増大に起因すると考えられる。反射率の増大を抑制するには、より低屈折率の膜を波長変換膜の上に作製することによる屈折率勾配の付与や、ナノインプリントによる膜表面へのモスアイ構造の作製など、反射防止構造の付与が有効と考えられる[3-16]。

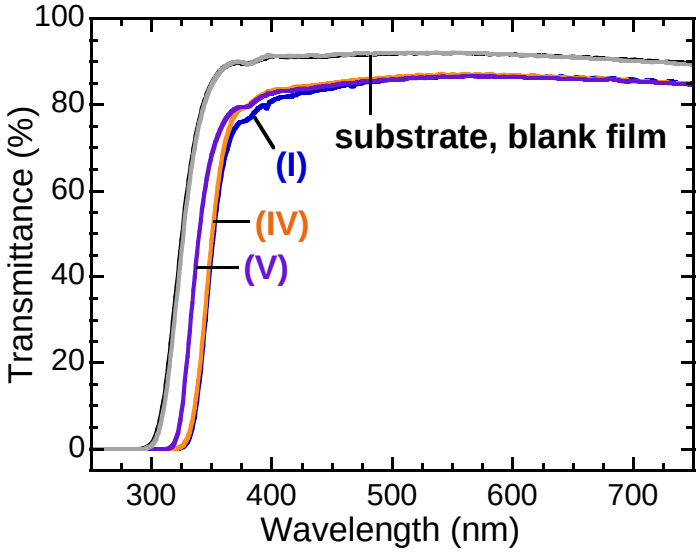


Fig. 3-13 Transmission spectra of a soda-lime glass substrate, blank polyurethane resin film sample, and nanocomposite film samples containing nanoparticles (I), (IV) and (V).

これらのナノコンポジット膜試料の PLE および PL スペクトルを Fig. 3-14 に示す。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)膜試料について、PLE スペクトルには、近紫外域にブロードなピークが見られた。これは $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンド間遷移に起因するピークである。また、396.7 nm には Eu^{3+}の $^7F_{0,1}\rightarrow{}^5L_6$遷移に帰属できるシャープなピークが観測された。PL スペクトルには、Eu^{3+}の f–f 遷移に帰属されるシャープなピークが見られた。一方、$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子(IV)膜試料および YVO_4 ナノ粒子(V)膜試料のスペクトルにはピークが見られなかった。ナノ粒子の蛍光強度が無視できるほど小さいためと考えられる。したがって、これら 2 つの膜試料は波長変換機能を有さないとみなせる。

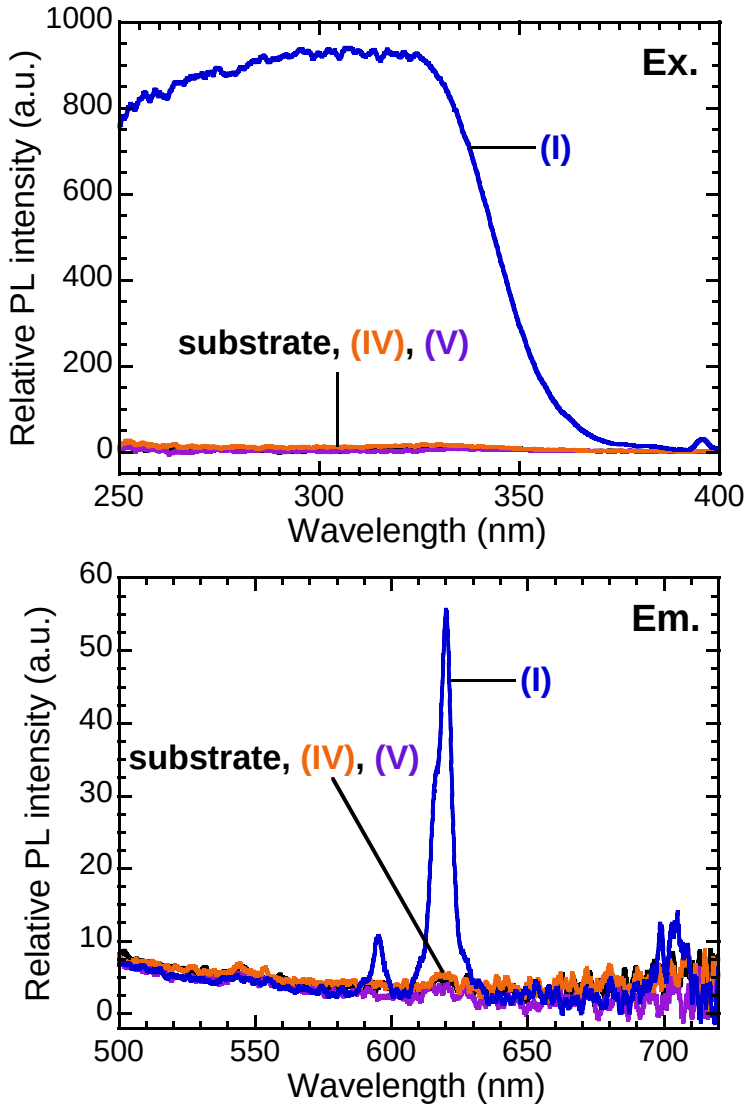


Fig. 3-14 PLE and PL spectra of a soda-lime glass substrate and film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ (I), $YVO_4:Bi^{3+}$ (IV), and YVO_4 (V) nanoparticles. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

3.3.2.3 Bi^{3+}含有量の違いによる光学特性比較

Fig. 3-15 に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)が分散したナノコンポジット膜試料(膜厚 9 μm)の透過スペクトルを示す。ナノ粒子の Bi^{3+}含有量が増大するに伴い透過率の立ち上がりがレッドシフトした。これは、Bi^{3+}のドープによる $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンドギャップの減少に起因すると考えられる。なお、可視域の透過率はいずれもほぼ一致した。

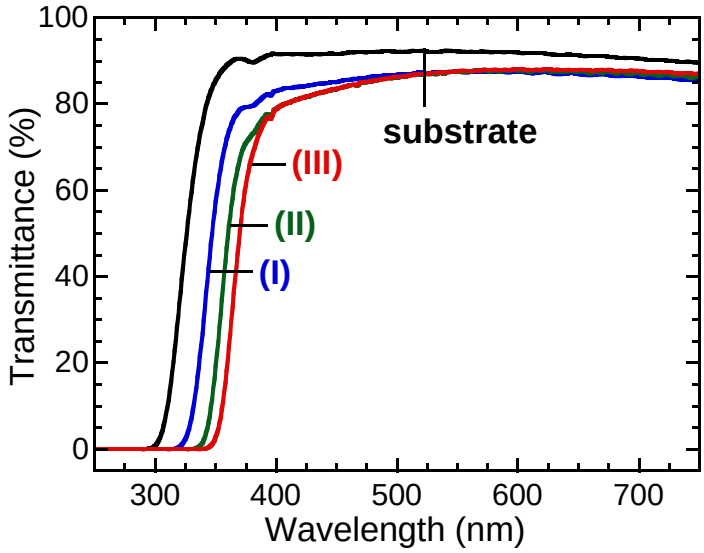


Fig. 3-15 Transmission spectra of a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (I)–(III).

これらのナノコンポジット膜試料の PLE および PL スペクトルを Fig. 3-16 に示す。PLE スペクトルには、いずれも近紫外域に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンド間遷移に起因するブロードなピークが見られた。ナノ粒子の Bi^{3+}含有量が増大するとともにこのピークの立ち上がりはレッドシフトした。この挙動は、先述した Bi^{3+}含有量の増大に伴う透過スペクトルの立ち上がりのレッドシフトと対応する。なお PL スペクトルには、いずれも Eu^{3+}の f–f 遷移に帰属されるシャープなピークが観測された。

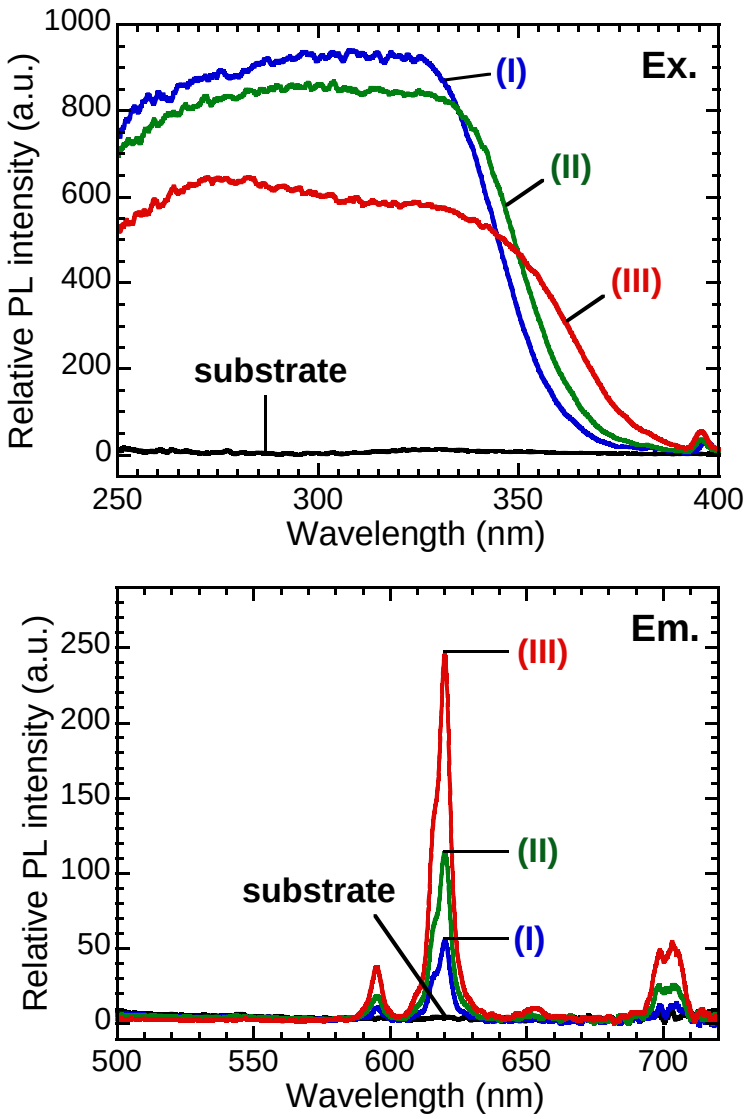


Fig. 3-16 PLE and PL spectra of nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (I)–(III). λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

3.3.2.4 膜厚の違いによる光学特性比較

Fig. 3-17 に膜厚が 2、4、9 μm である $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)が分散したナノコンポジット膜試料の透過スペクトルを示す。膜厚が増すほど近紫外域における透過率が低下した。ナノコンポジット膜試料の 365.0 nm の透過率から光学密度を算出し、バックグラウンドとして同様に算出したソーダガラス基板の光学密度との差をとって正味の光学密度を求めた。なお、光学密度 *OD* と透過率 *T* の関係は次式で定義される。

$$OD = -\log(T) \tag{3-2}$$

光学密度は複合的な光の損失を意味し、光散乱や反射の影響がない場合には吸光度となる。算出した正味の光学密度と膜厚との関係を、Fig. 3-18 に示す。膜厚と正味の光学密度との間には比例関係が見られた。

これらのナノコンポジット膜試料の PLE および PL スペクトルを Fig. 3-19 に示す。PLE スペクトルには、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンド間遷移に起因するブロードなピークが近紫外域に見られる。ただし、一部では蛍光強度の飽和が見られている。この現象は、膜の吸光度が十分に大きく、励起光が膜厚によらず完全に吸収されたためと考えられる。PL スペクトルには、Eu^{3+}の f–f 遷移に帰属されるシャープなピークが観測された。蛍光強度の飽和が見られない 365.0 nm の励起光照射下では、膜厚が増大するに伴い蛍光強度が増大した。

光散乱が無視でき光学密度 *OD* が吸光度のみに依存するとき、蛍光強度 *F* と励起光に対する *OD* との関係は次式で表される[3-17]。

$$F = (1-10^{-OD})\Phi I_0 = \ln 10 OD(1-\frac{\ln 10}{2!}OD+\frac{(\ln 10)^2}{3!}OD^2-\cdots)\Phi I_0 \tag{3-3}$$

ここで、Φは蛍光量子効率、I_0は励起光強度である。また、*OD* が十分に小さいとき、次のような比例関係が近似的に成立する。

$$F \propto \ln 10 OD \approx 2.303 OD \tag{3-4}$$

膜試料の蛍光強度とバックグラウンドとして測定した基板の蛍光強度との差をとり、正味の蛍光強度を算出した。ナノコンポジット膜試料を 365.0 nm の近紫外光で励起したときの 619.5 nm の正味の蛍光強度を $1-10^{-OD}$ および *OD* に対してプロットし、Fig 3-20 に示す。ここで、*OD* は 365.0 nm における正味の光学密度である。この結果から、光学密度の増大に伴い蛍光強度が増大することがわかる。これは光路長の増大によって、励起光がより強く吸収されたためと考えられる。

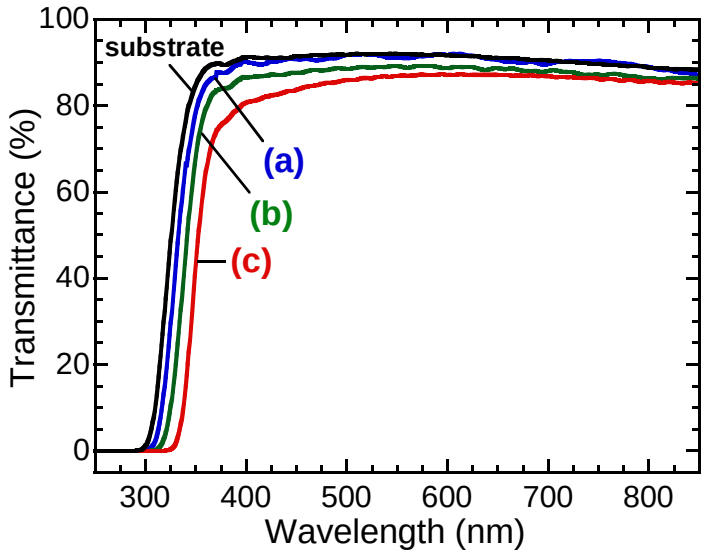


Fig. 3-17 Transmission spectra of a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (II) with thicknesses of (a) 2, (b) 4, and (c) 9 μm.

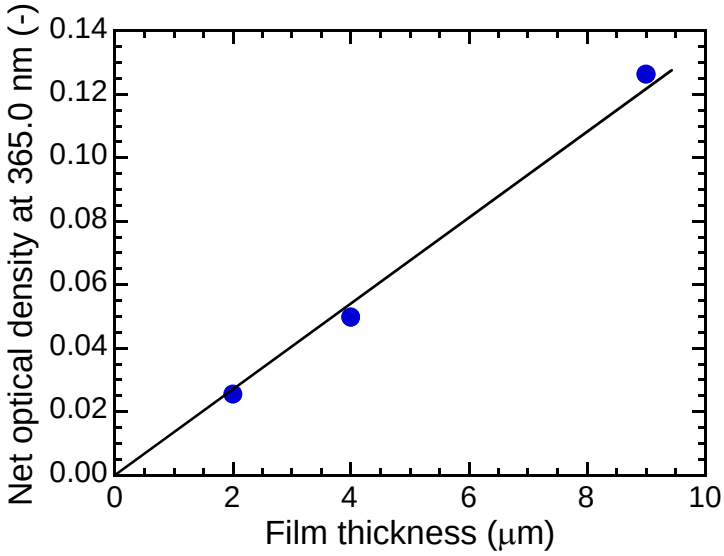


Fig. 3-18 Change in net optical density of nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (II) at 365.0 nm with thickness.

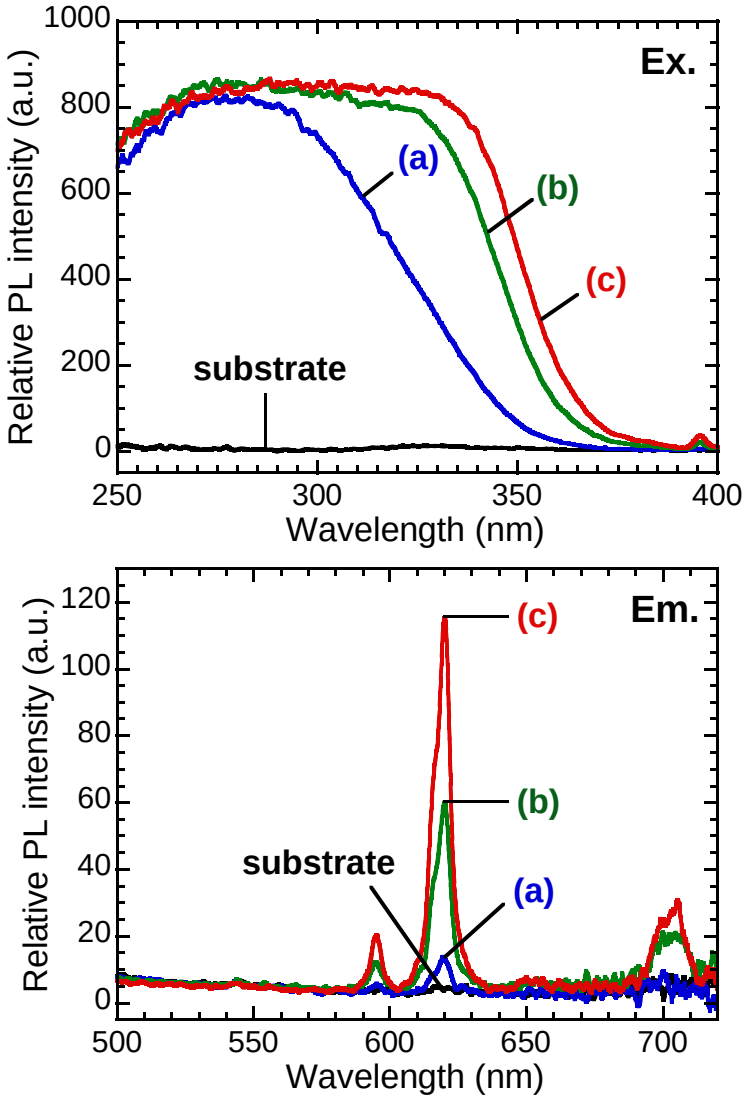


Fig. 3-19 PLE and PL spectra of a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (II) with thicknesses of (a) 2, (b) 4, and (c) 9 μm. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

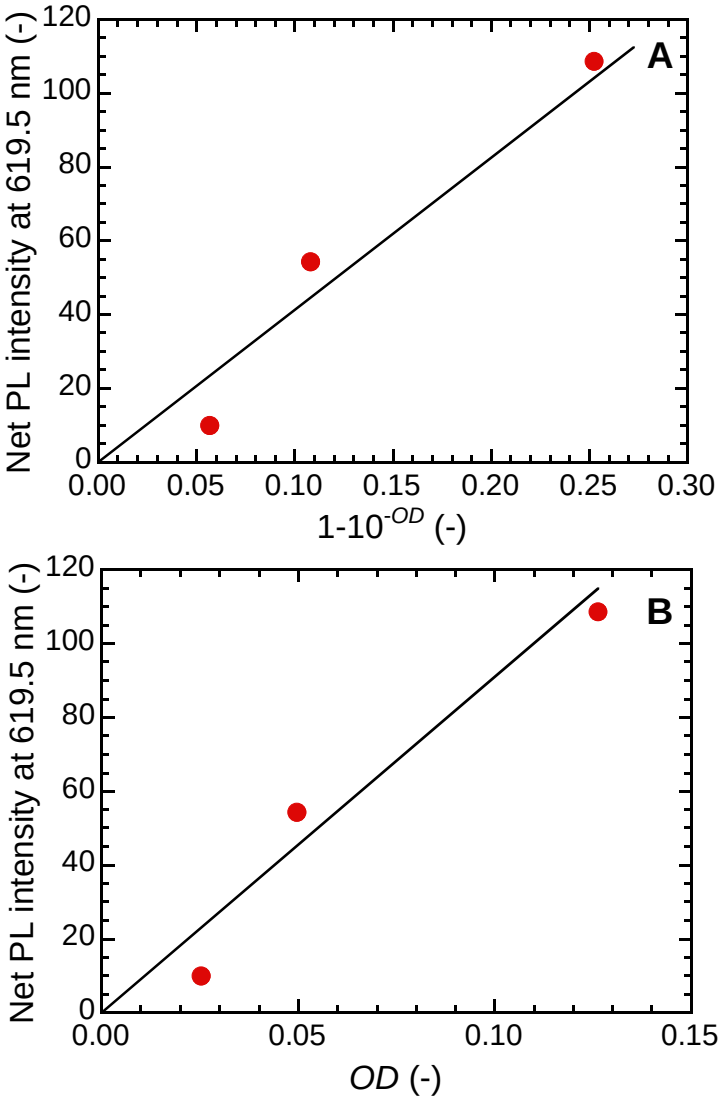


Fig. 3-20 Change in net PL intensity with (A) $1-10^{-OD}$ and (B) *OD* for nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (II), where *OD* is net optical density at 365.0 nm. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

3.4 結言

YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子、YVO_4:Bi^{3+}ナノ粒子および YVO_4 ナノ粒子を、クエン酸前駆体を介した液相法で合成した。いずれも正方晶 YVO_4 の単相で得られた。ナノ粒子が含有する Y、Bi および Eu の元素比は仕込み比と一致した。また、ドーパントの含有量増大に伴う格子面間隔の増大が観測された。これは Bi^{3+}および Eu^{3+}の Y^{3+}サイトへの置換固溶に起因すると考えられる。いずれのナノ粒子も一次粒子径は 10 nm 未満であった。一方、水中では~20 nm の流体力学的粒子径で分散した。水中に分散したこれらのナノ粒子は、数個の一次粒子の凝集体であったと考えられる。ナノ粒子表面にはクエン酸イオンが吸着しており、水中での分散安定性に寄与すると推察される。YVO_4 に Bi^{3+}をドープすると、バンド構造の変化により吸収端がレッドシフトした。さらに Eu^{3+}をドープすると、近紫外光の照射下で f–f 遷移による赤色発光を示した。YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子の Bi^{3+}含有量を増大させると、バンド間遷移に帰属されるピークの吸収端がレッドシフトし、かつこのピークに対応する励起帯のピークがより長波長側にシフトした。同時に、蛍光量子効率の変化も観測された。

また、これらのナノ粒子を親水性ポリウレタン樹脂に分散させた波長変換膜を、バーコーターでソーダガラス基板上に作製した。クエン酸イオンが表面に吸着したナノ粒子は親水性であり、用いた樹脂との親和性が高い。そのためナノ粒子が膜中で凝集せず、作製した膜試料は見た目に無色透明であった。ナノコンポジット膜の光学特性には、ナノ粒子が有する吸収特性および蛍光特性が反映した。YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子が分散した膜試料の近紫外域の光学密度は膜厚の増大に伴い増大した。また、光学密度の増大により蛍光強度も増大した。光路長の増大が励起光の吸収効率を高めたと考えられる。

一方、後続の研究で連続的な紫外光照射下ではポリウレタン樹脂の光還元により YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子の蛍光強度が大きく低下することが報告された[3-18]。これは、紫外光照射下で樹脂がナノ粒子の V^{5+}を V^{4+}に光還元し、さらに非輻射遷移確率を増大させる酸素欠陥が電荷補償により生成して蛍光強度が低下すると考えられている。これと同時にポリウレタン樹脂が光酸化され分解することから、波長変換膜の耐光性の改善が課題となる。とくに、高い光安定性を有するマトリクスを選択し、透明なナノコンポジットの作製を検討する必要がある。

第 3 章の参考文献

[3-1] S. Takeshita, K. Nakayama, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Optical Properties of Transparent Wavelength-Conversion Film Prepared from $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphors”, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), J273–J277(2011).

[3-2] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Cryst.*, **A32**(5), 751–767(1976).

[3-3] R. Baggio, M. Perec, “Isolation and Characterization of a Polymeric Lanthanum Citrate”, *Inorg. Chem.*, **43**(22), 6965−6968(2004).

[3-4] E. T. Kefalas, P. Panagiotidis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, “Mononuclear Titanium(IV)−Citrate Complexes from Aqueous Solutions: pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)−Citrate Speciation”, *Inorg. Chem.*, **44**(8), 2596−2605(2005).

[3-5] C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, “Oxoperoxo(citrato)- and Dioxo(citrato)vanadates(V): Synthesis, Spectra, and Structure of a Hydroxyl Oxygen Bridged Dimer $K_2[VO(O_2)(C_6H_6O_7)]_2\cdot 2H_2O$”, *Inorg. Chem.*, **28**(4), 719−723(1989).

[3-6] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 6th ed., Wiley, New Jersey, 2009, p. 64.

[3-7] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, “Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid”, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**(1–2), 206−216(1987).

[3-8] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. -P. Boilot, “Synthesis and Characterizations of YVO_4:Eu Colloids”, *Chem. Mater.*, **14**(5), 2264−2269(2002).

[3-9] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, W. Sakamoto, H. J. Koganei, “Synthesis of Nd:YVO_4 Thin Films by a Sol-Gel Method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3041–3044(1996).

[3-10] K. Riwotzki, M. Haase, “Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO_4:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)”, *J. Phys. Chem. B*, **102**(50), 10129−10135(1998).

[3-11] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, “Luminescence Properties of Nanocrystalline $YVO_4:Eu^{3+}$ under UV and VUV Excitation”, *Mater. Res. Bull.*, **41**(11), 2147−2153(2006).

[3-12] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, S. Wang, “Influence of Processing Conditions on the Luminescence of $YVO_4:Eu^{3+}$ Nanoparticles”, *Mater. Sci. Eng. B*, **130**(1–3), 151−157(2006).

[3-13] DIC 株式会社, “水性ウレタン樹脂概要と弊社製品のご紹介”, 製品カタログ, 2010.

[3-14] S. G. Lu, C. L. Mak, K. H. Wong, “Optical Studies of Transparent Ferroelectric Strontium–Barium Niobate/Silica Nanocomposite”, *J. Appl. Phys.*, **94**(5), 3422–3426(2003).

[3-15] Y. Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, “Total Negative Refraction in Real Crystals for Ballistic Electrons and Light”, *Phys. Rev. Lett.*, **91**(15), 157404(2003).

[3-16] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, L. C. Chen, “Anti-Reflecting and Photonic Nanostructures”, *Mater. Sci. Eng. R*, **69**(1–3), 1–35(2010).

[3-17] C. A. Parker, W. T. Rees, “Correction of Fluorescence Spectra and Measurement of Fluorescence Quantum Efficiency”, *Analyst*, **85**(1013), 587-600(1960).

[3-18] H. Hara, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “A Unique Photofunction of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor: Photoluminescent Indication for Photochemical Decomposition of Polyurethane”, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**(5) 311–315(2013).

第 4 章 ゾルーゲル法による板状 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体/シリカナノコンポジットの作製と特性評価

4.1 緒言

4.1.1 化学的に安定なシリカとの複合化の検討

第 3 章ではポリウレタン樹脂にドープ型 YVO_4ナノ粒子を分散させて、無色透明なナノコンポジット膜を作製した。しかしその後、ポリウレタン樹脂は紫外光照射下で $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の V^{5+}を V^{4+}に光還元し、非輻射遷移の経路となる酸素欠陥を増大させて蛍光強度を低下させ、また同時にポリウレタン樹脂が光酸化され分解する問題が報告された[4-1]。光安定性に優れたナノコンポジットを作製するためには、紫外域から近赤外域にかけて光を吸収せず、かつ光化学的に安定な無機材料のシリカの利用が有望と考えられる。シリカの作製方法は、一般にアルコキシシランの縮重合を利用したゾルーゲル法が知られる。実際に、この方法によるシリカとナノ蛍光体を複合化したナノコンポジットの作製が報告されている[4-2–8]。しかし、この方法は疎水性のアルコキシシランを含有したゾルを用い、また縮重合を速めるために HCl などの触媒を添加するため、中性から塩基性の水中でよく分散する $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子は凝集しやすい。そこで本章では、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子がシリカに分散した無色透明なナノコンポジットを作製するために、アルコキシシランを用いず、ナノ蛍光体が凝集しない塩基性水溶液をシリカ源として利用する方法を検討した。

アルコキシシランの縮重合を利用しない方法で、ケイ酸テトラメチルアンモニウム(TMAS)水溶液をゾルとしたシリカの作製が報告されている[4-9,10]。TMAS 水溶液には、Fig. 4-1 に示すようなケイ酸イオンの $Si_8O_{20}^{8-}$などがテトラメチルアンモニウムイオンによる安定化を受けて分散している[4-11,12]。この水溶液は強塩基性であり、pH がおよそ 10 以下になるとケイ酸イオンがもつ負の静電反発力がプロトン化により低下し、van der Waals 相互作用でネットワークを形成してゲル化する特徴を有する。塩酸などを加えると局所的に pH が低下してゲル化が起き、均一なゲルを得られない。そこで、エステル化合物の加水分解を利用してゾルの pH をゆっくりと均一に低下させる方法がとられる。塩基性条件下ではこの加水分解は不可逆的に進行し[4-13]、その反応速度がゲル化に要する時間を決定する。エステル化合物の加水分解速度は共役酸の強さや立体障害による影響を受ける。適度なゲル化時間を確保するために、乳酸メチルが用いられる[4-9,10]。

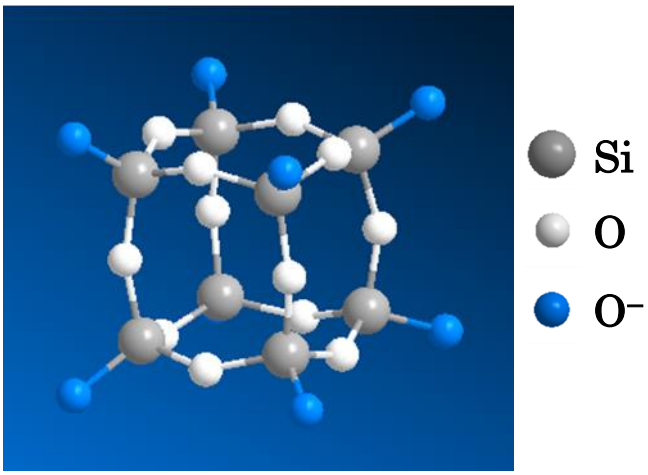


Fig. 4-1 Structure of the silicate anion unit, $Si_8O_{20}^{8-}$, in TMAS aqueous solution.

4.1.2 研究目的

本章では、透光性および光安定性に優れたシリカと $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を複合化した無色透明なナノコンポジットの作製を検討した。シリカ源として、ナノ蛍光体がよく分散する塩基性の TMAS 水溶液を選択した。ナノ蛍光体を分散させたゾルにゲル化剤として乳酸メチルを添加し、型の中で板状にゲル化させた。光学特性を比較するため、厚さの異なる板状試料を作製した。

作製した試料について、TEM でナノコンポジット中のナノ蛍光体の粒子形態を評価した。XRD および FT-IR スペクトルにより、試料が含有するナノ粒子、シリカおよび有機物の同定を行った。また、厚さの異なる板状試料の透過スペクトルと蛍光スペクトルを測定し、可視域の透光性や、近紫外域の光学密度の変化による蛍光強度への影響を評価した。さらに、シリカと複合化したことによる蛍光量子効率や光安定性の変化について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 使用した試薬

本章の実験で使用した試薬を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Reagents.

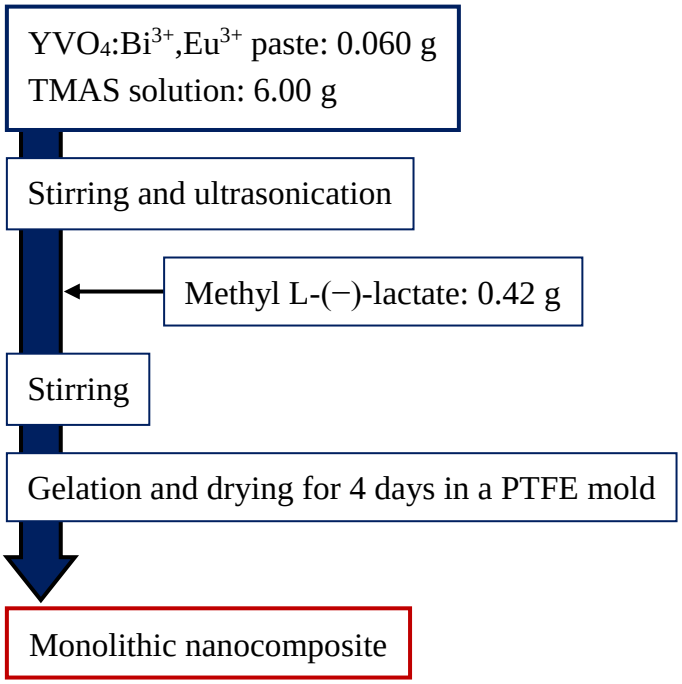
Reagent	Chemical formula	Concentration or purity	Maker
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle paste*	$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	37.6 wt%	SINLOIHI
Tetramethyl ammonium silicate aqueous solution	$(CH_3)_4NOH\cdot 2SiO_2$	15–20 wt%	Aldrich
Methyl L-(−)-lactate	$CH_3CH(OH)COOCH_3$	>98.0%	TCI

*: シンロイヒ(株)に委託して合成された試料。

本章で扱う $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子水分散ペーストは、第 3 章の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)と同じ仕込み比かつ別ロットで作製したものであり、固体濃度は 37.6 wt%である。XRF によると、Table 3-2 に示したナノ粒子(II)の組成とほぼ一致した。さらに、BET 法で求めた比表面積および算出した一次粒子径もほぼ一致した。ケイ酸テトラメチルアンモニウム(TMAS)水溶液は塩基性であり、pH の実測値は 12.2 であった。実際の濃度については少量を 100 °C で 1 h 乾燥させたときの固形分重量から換算すると、18.4 wt%であった。

4.2.2 ゾルの調製および板状ナノコンポジットの作製

ナノ粒子ペースト 0.06 g を TMAS 水溶液 6.0 g に加え、時折撹拌しながら超音波照射で試料が透明になるように分散させた。これに乳酸メチル 0.42 g (4.0 mmol)を加えて撹拌しゾルを得た。Fig. 4-2 に示すように、乳酸メチルの加水分解によってゾルの pH は次第に低下した。板状ナノコンポジットを得るため、直ちに 2–5 mL のゾルをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製の型(40 mm × 40 mm × 5 mmt)に注いで静置した。乳酸メチルの添加から 15 min 後にはすでに流動性が失われていたが、水気がなくなるまで室内で 4 day かけて十分にゲル化および乾燥させた。試料の作製方法を Scheme 4-1 に示す。得られた板状試料は、Fig. 4-3 に示すように見た目に無色透明であった。型の大きさに比較して縮小しており、厚さは 0.7–2.1 mm であった。また、ナノ粒子ペーストを用いずに作製した厚さが 2.0 mm のブランク試料も用意した。得られた試料は必要に応じてメノウ乳鉢で解砕し粉末とした。



Scheme 4-1 Fabrication procedure of monolithic nanocomposite by a sol-gel method.

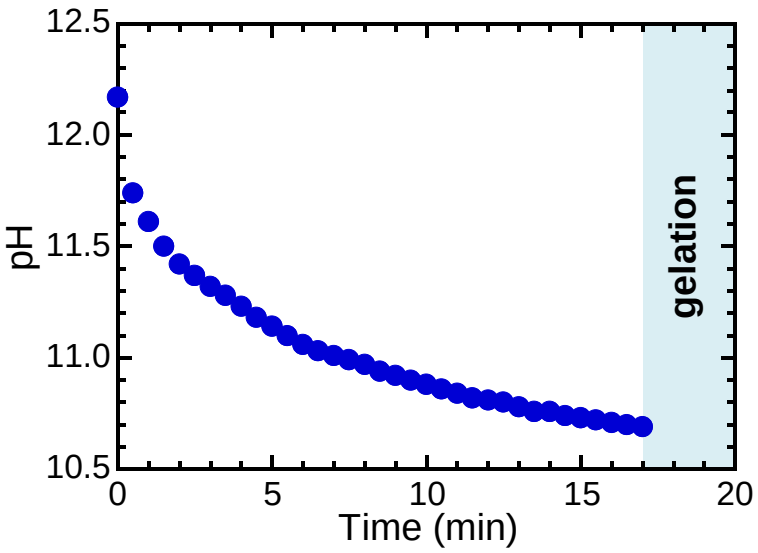


Fig. 4-2 Change in pH value of the prepared sol after addition of methyl L-(−)-lactate.

Fig. 4-3 Photographs of monolithic nanocomposite (1.5 mmt) under white light (top) and 302 nm UV light (bottom).

4.3 結果および考察

4.3.1 ゾル中におけるナノ蛍光体の流体力学的粒子径

水および TMAS 水溶液に分散した $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の流体力学的粒子径分布を Fig. 4-4 に示す。それぞれの分散媒中でのナノ蛍光体の平均粒子径は、16.5 ± 7.0 nm および 21.6 ± 6.2 nm であった。両者の流体力学的粒子径が~20 nm で同程度であることから、TMAS 水溶液中でも水中と同様にナノ蛍光体が分散できるといえる。第 3 章で示したように、このナノ蛍光体の一次粒子は単一の結晶子からなり、その平均粒子径は 10 nm 未満である。水中や TMAS 水溶液中では数個が表面修飾剤のクエン酸イオンを介して凝集した状態で分散すると考えられる。

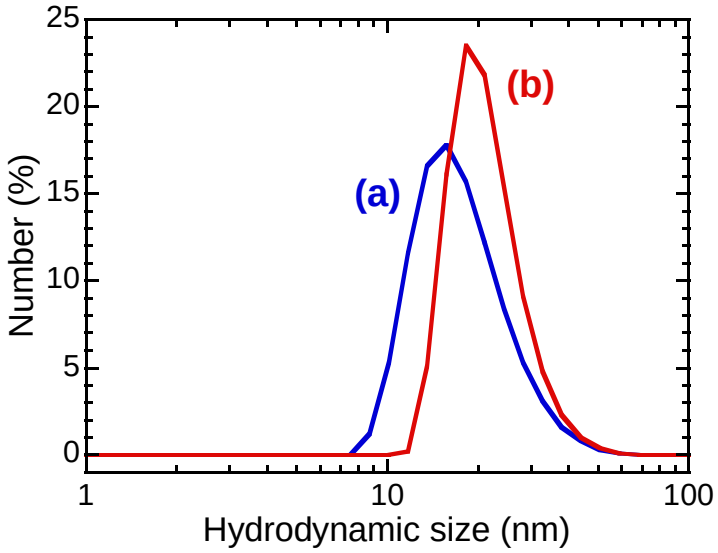


Fig. 4-4 Hydrodynamic size distributions of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles dispersed in (a) water and (b) TMAS aqueous solution without methyl L-(−)-lactate.

4.3.2 TEM によるナノコンポジット中の粒子形態観察

Fig. 4-5 に TEM 像を示す。マトリクスのない場合、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子は水中での分散状態と同様に一次粒子の凝集体が分散している。これに対し、シリカと複合化したナノコンポジット中ではより小さな粒子が孤立して分散している。この平均粒子径を TEM 像より求めると、5.2 ± 2.0 nm であった。第 3 章の 3.3.1.3 で示した一次粒子径は 10 nm 未満であるという結果と対応するため、観察された個々の粒子は一次粒子であると考えられる。

この TEM 観察の結果より、乳酸メチルを添加する前の TMAS 水溶液中では凝集体が分散しているのに対し、ゲル化後のナノコンポジット中では一次粒子が分散している。このことから、ゲル化剤として添加した乳酸メチルには凝集した粒子を一次粒子として分散させる作用があると推察される。TMA カチオンは水中でケイ酸アニオンの構造を安定化している[4-11,12]。一方、添加された乳酸メチルが加水分解すると乳酸およびメタノールが生成される。乳酸がケイ酸アニオンへプロトンを供給する結果、TMA カチオンとナノ蛍光体に吸着しているクエン酸イオンとの静電的な相互作用が増大すると考えられる。これに伴いクエン酸イオンによるナノ粒子間の架橋が切断され、シリカ中に一次粒子が孤立分散すると推察される。なお、筆者らの以前の研究で、アルキルアミンを $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子分散液に添加したときにも同様の粒子の微小化が見られた[4-14]。

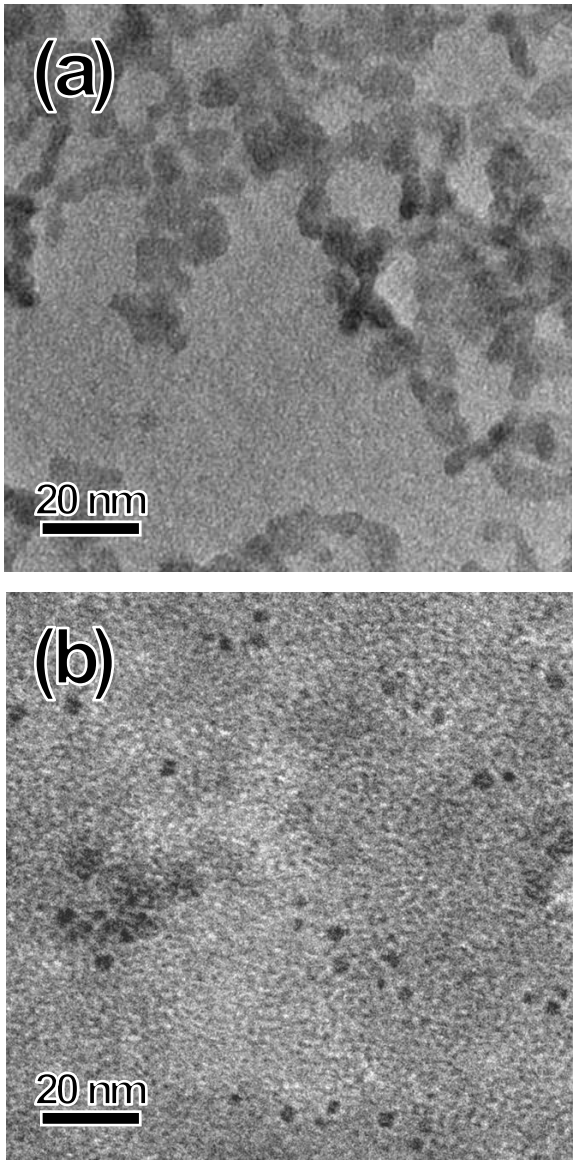


Fig. 4-5 TEM images of (a) crude $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles and (b) $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles with TMAS-derived silica.

4.3.3 XRD によるナノコンポジットの結晶性評価

Fig. 4-6 に粉末試料の XRD プロファイルを示す。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子のプロファイルには結晶性ピークのみが現れたのに対し、ナノ蛍光体を含有していないブランクシリカのプロファイルにはアモルファスによるハローのみが観測された。一方、ナノコンポジットのプロファイルには、シリカによるハローに加えて~25°に弱いピークが見られた。これは、

YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}結晶の(200)面に帰属される。このピーク強度の小ささは、ナノコンポジットが含有するナノ蛍光体が 1.5 wt%と低濃度であることに起因する。精密に測定した(200)面のピークから得られた解析値を Table 4-2 に示す。ピーク位置、積分幅および Scherrer の式より求めた結晶子径について、ナノコンポジットの値はナノ蛍光体の値と誤差範囲内で一致した。この結果から、アモルファスのシリカと結晶性ナノ蛍光体が共存していることがわかる。

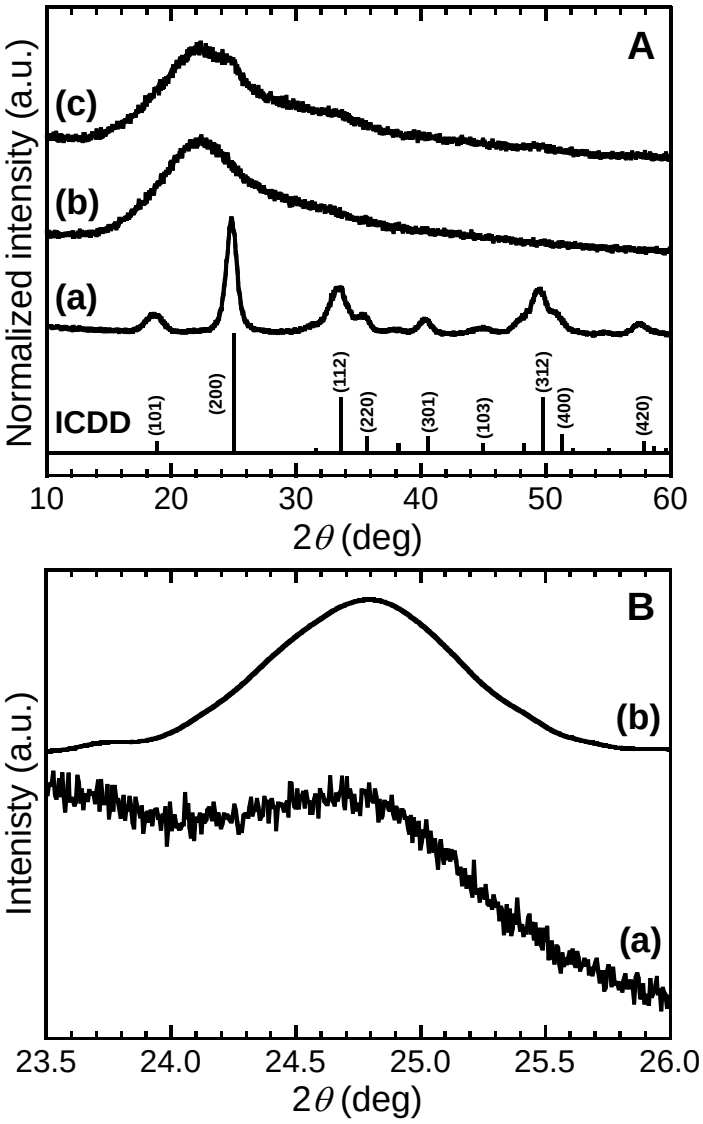


Fig. 4-6 XRD profiles of powder samples. A: (a) Crude YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticles, (b) blank silica, and (c) nanocomposite. The ICDD datum of tetragonal YVO_4 (No. 17-341) is also shown. B: Precisely measured (200) peak for nanocomposite (a) before and (b) after smoothing and subtraction of background from a halo of silica.

Table 4-2 Results of XRD analysis for the (200) peak of crude nanophosphor and nanocomposite.

	Peak position (deg)	Integral breadth (deg)	Crystallite size (Å)
Crude nanophosphor	24.83	1.40	7.6
Nanocomposite	24.79	1.11	9.2

4.3.4 FT-IR スペクトルによるナノコンポジット中の有機種分析

ナノコンポジットの FT-IR スペクトルおよびピークの帰属をそれぞれ Fig. 4-7 および Table 4-3 に示す。ナノコンポジットのスペクトル中には、非常に鋭いピークがいくつか見られた。3020 cm^{-1} および 3013 cm^{-1} のピーク(No. 2)は、CH_3 の非対称伸縮振動$\nu_{as}(CH_3)$に帰属される[4-16]。1488 cm^{-1} のピーク(No. 7)は CH_3 の非対称変角振動$\delta_{as}(CH_3)$に帰属される[4-16]。1402 cm^{-1} および 1397 cm^{-1} のピーク(No. 10)は、CH_3 の対称伸縮振動$\nu_s(CH_3)$に帰属される[4-16]。また、957 cm^{-1} および 948 cm^{-1} のピーク(No. 15)は、TMA の骨格振動に帰属される[4-16]。以上のピークは、ナノコンポジット中の TMA の存在を示唆する。次に、添加した乳酸メチルの状態について評価する。乳酸メチルはエステル部位を有するため 1743 cm^{-1} に C=O 結合の伸縮振動ν(C=O)に帰属されるピーク(No. 4)が見られるのに対し、ナノコンポジットのスペクトルにはこのピークが見られない。一方、ナノコンポジットのスペクトルには、1588 cm^{-1} および 1418 cm^{-1} にそれぞれ COO^- の非対称伸縮振動$\nu_{as}(COO^-)$および対称伸縮振動$\nu_s(COO^-)$に帰属できるピーク(No. 6 および 9)が観測された[4-17]。これらは乳酸イオンのカルボキシレート基に起因すると考えられる。したがって、添加した乳酸メチルは完全に加水分解され、乳酸イオンが残留していることがわかる。

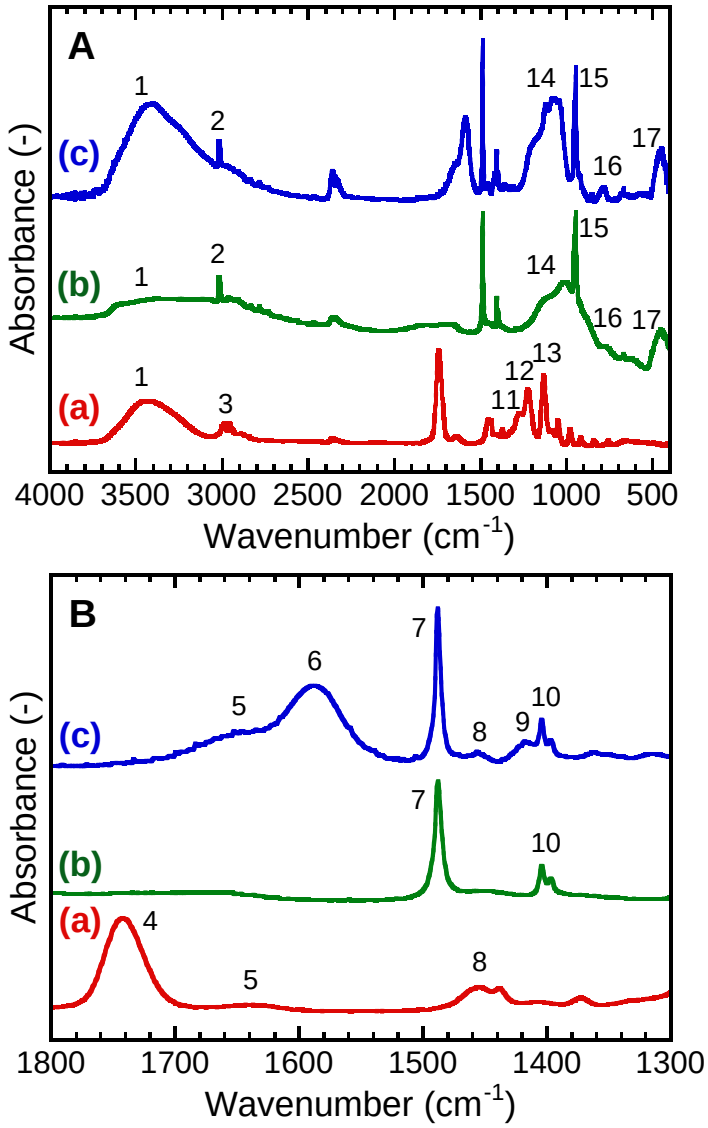


Fig. 4-7 (A) Whole and (B) expanded FT-IR spectra of (a) methyl L-(−)-lactate, (b) TMAS, and (c) nanocomposite.

Table 4-3 Assignments of FT-IR absorption peaks.

No.	Peak position (cm^{-1}) Methyl L-(−)-lactate	TMAS	Nanocomposite	Assignment	Ref.
1	3429	3629	3403	ν(OH)	[4-15]
2		3020 3013	3020 3013	$\nu_{as}(CH_3)$	[4-16]
3	2986 2957			$\nu_s(CH_3)$ and $\nu_{as}(CH_3)$	[4-17]
4	1743			ν(C=O)	[4-17]
5	1640		~1650	δ(OH) of H_2O	[4-15]
6			1588	$\nu_{as}(COO^-)$	[4-17]
7		1488	1488	$\delta_{as}(CH_3)$	[4-16]
8	1455		1457	$\delta_{as}(CH_3)$	[4-17]
9			1418	$\nu_s(COO^-)$	[4-17]
10		1404 1397	1402 1397	$\delta_s(CH_3)$	[4-16]
11	1267			δ(OH) of methyl L-(−)-lactate	[4-17]
12	1223			$\nu_E(COC)$ and $r_E(CH_3)$	[4-17]
13	1134			$r_E(CH_3)$ and $\nu_{AL}(CO)$	[4-17]
14		800–1200	950–1200	ν(Si–O)	[4-18.19]
15		957 949	957 948	skeletal of TMA	[4-16]
16		773	783	$\nu_s(Si–O)$	[4-20]
17		457	454	bending of Si–O–Si	[4-19]

ν = stretching; δ = deformation; r = rocking; E = ester group; AL = alcohol; as = asymmetric; s =symmetric; TMA = tetramethyl ammonium.

4.3.5 ナノコンポジットの透過スペクトル

厚さが 0.7、1.4、2.1 mm の板状ナノコンポジットおよび板状ブランクシリカの透過スペクトルを Fig. 4-8 に示す。全ての試料は可視域で 75%以上の透過率を示した。ブランクシリカは近紫外域から近赤外域にかけて吸収を持たないため、高い透過率を示す。300 nm より短波長側で見られる透過率の低下は、残留有機物による吸収や空孔による光散乱の影響などが考えられる。ナノコンポジットも同様に可視域で高い透光性を示すのは、可視光を吸収せず、かつナノコンポジット中の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子による光散乱強度が十分に小さいためである。一方、350 nm 付近より短波長側の近紫外光はほとんど透過しないことがわかる。これは、ナノコンポジット中のナノ蛍光体がバンド間遷移によって近紫外光を吸収するためである。ナノコンポジットの光学密度とブランクシリカとの光学密度の差をとり、ナノコンポジット中のナノ蛍光体に起因する正味の光学密度を求めた。透過率の飽和が見られない波長である 365.0 nm における正味の光学密度を、ナノコンポジットの厚さに対してプロットした。Fig. 4-9 に示すように、厚さと正味の光学密度との間に比例関係が見られた。この関係は Lambert-Beer 則に従うといえる。

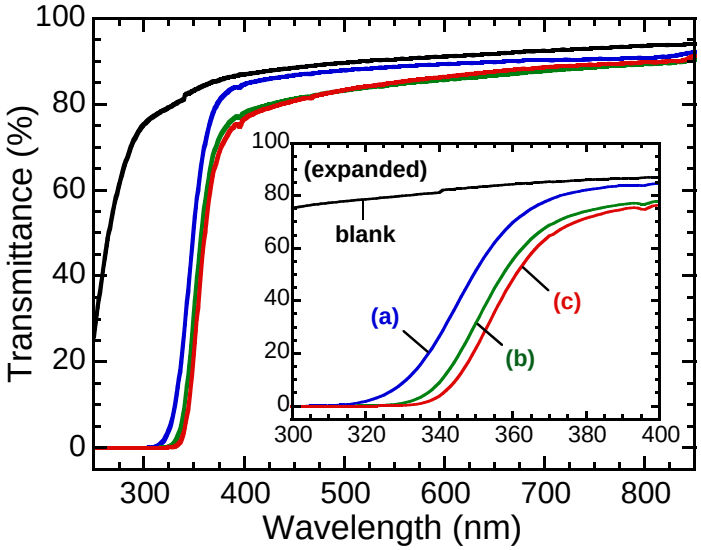


Fig. 4-8 Transmission spectra of monolithic nanocomposites with thicknesses of (a) 0.7, (b) 1.4, and (c) 2.1 mm. Blank monolithic silica (2.0 mmt) is also shown.

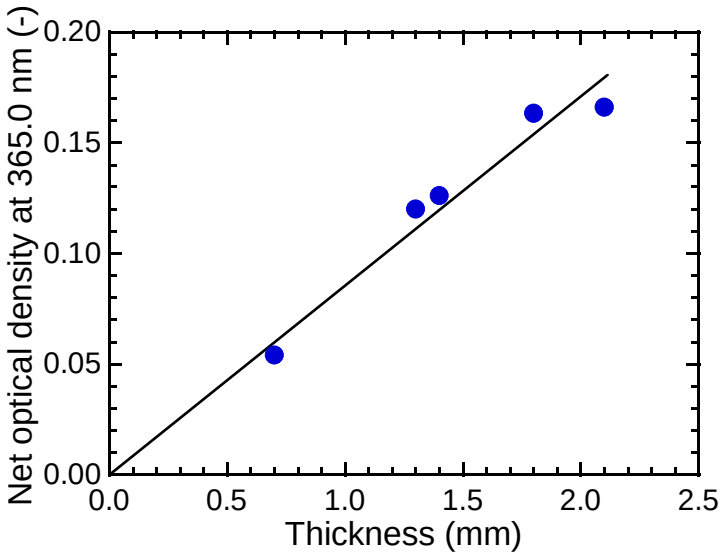


Fig. 4-9 Change in net optical density of monolithic nanocomposite at 365.0 nm with thickness.

4.3.6 ナノコンポジットの蛍光特性

板状ナノコンポジットの PLE および PL スペクトルを Fig. 4-10 に示す。PLE スペクトルには、近紫外域で $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子のバンド間遷移による吸収に起因するブロードなピークが見られた。このピークには、$O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$の電荷移動遷移によるピークが 260 nm 付近で重なっていると推察される[4-21]。また、396.7 nm で Eu^{3+}の $^7F_0\rightarrow{}^5L_6$ 遷移に帰属されるシャープなピークも見られた。PL スペクトルには、Eu^{3+}の $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J = 1, 2, 3, 4)遷移に帰属されるシャープなピークが観測された。ナノコンポジットとブランクシリカとの蛍光強度の差をとり、正味の蛍光強度を算出した。ナノコンポジットの $1-10^{-OD}$ および OD に対する 365.0 nm の近紫外光で励起したときの 619.5 nm の正味の蛍光強度の変化を Fig. 4-11 に示す。ここで、OD は 4.3.5 で求めた 365.0 nm における正味の光学密度である。正味の蛍光強度は $1-10^{-OD}$ に比例した。さらに、OD との比例関係も見られることから、ナノコンポジット中のナノ蛍光体による励起光および蛍光の散乱強度は十分に小さいことが示唆される。

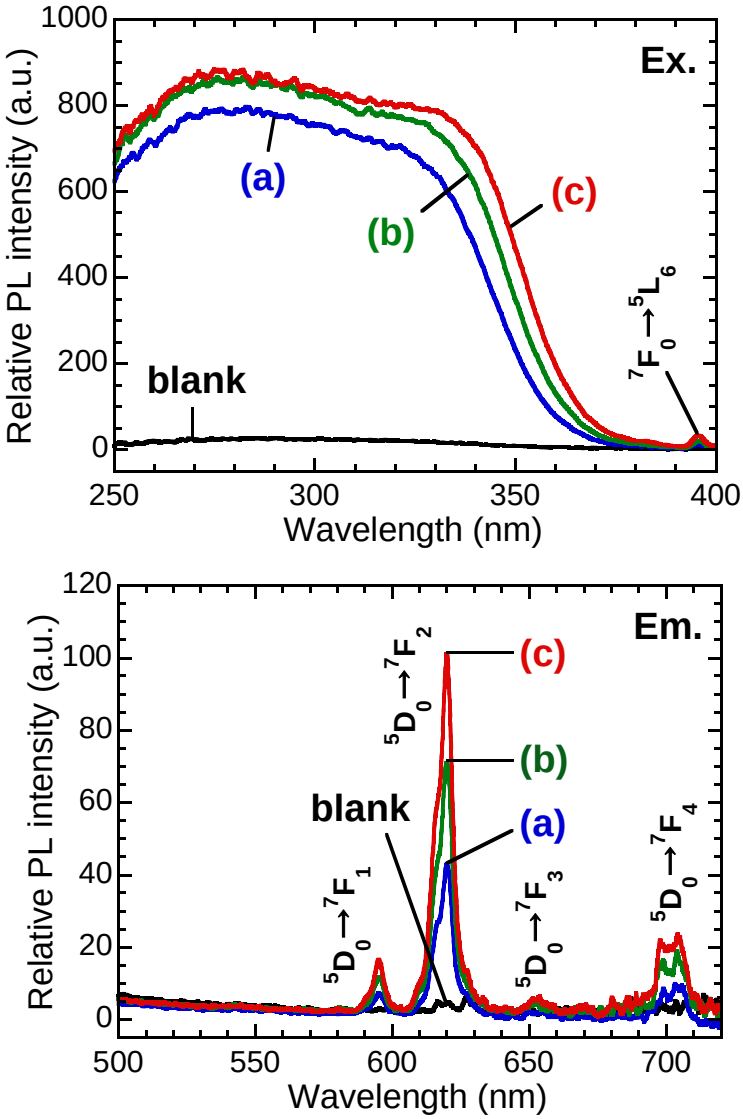


Fig. 4-10 PLE and PL spectra of monolithic nanocomposites with thicknesses of (a) 0.7, (b) 1.4, and (c) 2.1 mm. Blank monolithic silica (2.0 mmt) is also shown. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

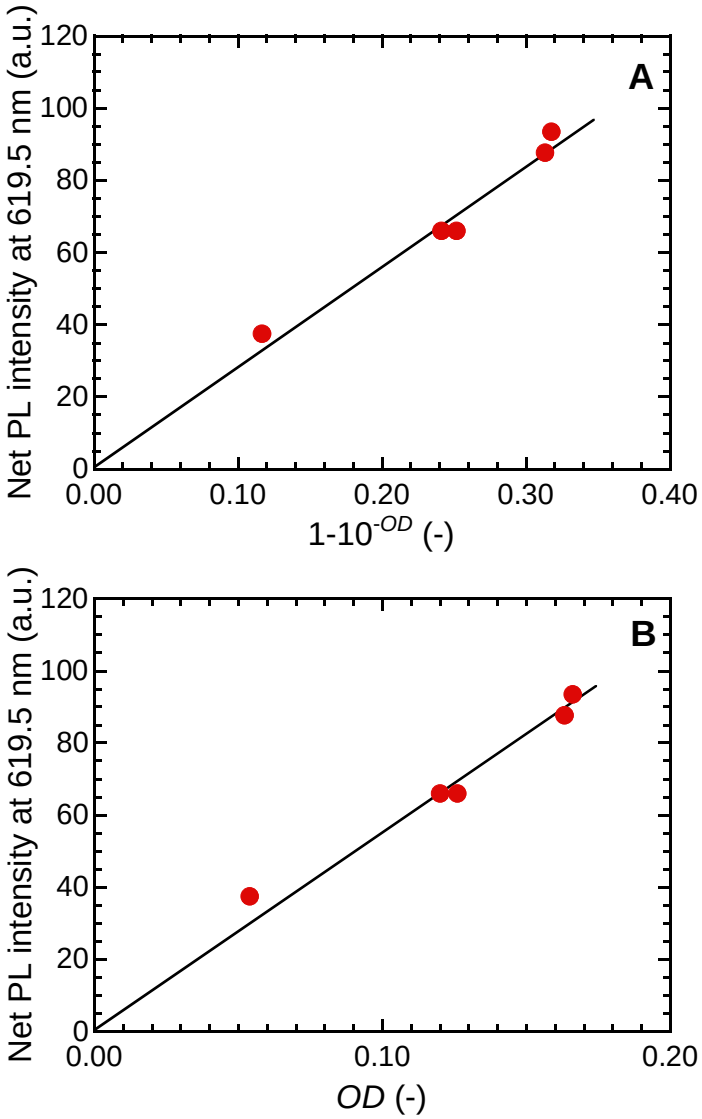
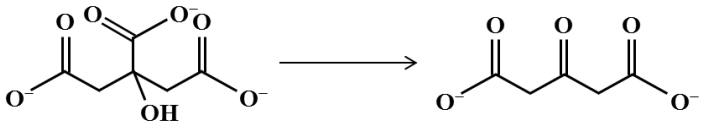


Fig. 4-11 Change in net PL intensity with (A) $1-10^{-OD}$ and (B) *OD* for monolithic nanocomposites, where *OD* is net optical density at 365.0 nm. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

板状ナノコンポジットを粉末化し、蛍光量子効率 *QE* を測定した。ナノコンポジットの *QE* は 13.7%であり、第 3 章で示したナノ蛍光体の本来の *QE* である 21.4%よりも低かった。ナノ蛍光体の表面積は非常に大きいことから、蛍光量子効率は表面修飾剤の吸着状態による影響が無視できない。先述のように、乳酸メチルの添加後にクエン酸イオンのナノ蛍光体表面への吸着状態が変化したと考えられる。クエン酸イオンのカルボキシレート基が表面から脱離するに伴い消光サイトとなる表面欠陥が生成し、*QE* が減少したと考えられる。

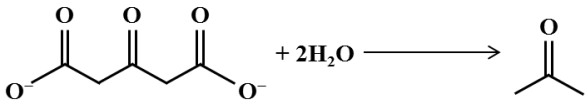
4.3.7 ナノコンポジットの光安定性

光安定性を評価するため、300.0 nm の励起光を 2 h 照射したときの Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移による 619.5 nm の蛍光強度の経時変化を測定した。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子およびナノコンポジットの光退色曲線を Fig. 4-12 に示す。ナノ蛍光体の蛍光強度はまず初期強度の 48.7%まで低下し、2 h 後には 71.9%まで上昇した。これに対し、ナノコンポジットの蛍光強度は 49.6%まで低下した後に 64.6%まで上昇した。この挙動はナノ蛍光体の光退色曲線に類似している。クエン酸前駆体を介した液相法で合成された $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の光安定性は、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$と修飾剤のクエン酸イオンとの光化学反応から論じられる。紫外光照射下での蛍光強度の低下は、ナノ蛍光体表面に配位するクエン酸イオンが伝導帯を構成する V^{5+}を V^{4+}へ光還元し、それに伴い非輻射緩和をもたらす酸素欠陥を生成するためと考えられる[4-22]。一方、クエン酸イオンは還元作用を示す際に、以下のように二酸化炭素や揮発性物質へ分解すると考えられている[4-23]。クエン酸イオンは、式(4-1)のようにジカルボキシアセトンを生成し電子を放出すると考えられる。



$$+ CO_2 + H^+ + 2e^- \qquad (4\text{-}1)$$

さらに、一部のジカルボキシアセトンは水で分解し、式(4-2)のようにアセトンを生成する。



$$+ 2CO_2 + 2OH^- \qquad (4\text{-}2)$$

このように吸着していたクエン酸イオンが分解すると、空気中の酸素の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$表面への供給が促進されると考えられる。途中から見られる蛍光強度の回復は、空気中の酸素によりナノ蛍光体表面が酸化されたためと推察される。TMAS および乳酸メチルを用いて作製したシリカは 10 nm 以下の細孔が分布する多孔質材料であるため、ナノコンポジットの内部まで空気が透過できると考えられる[4-9,10]。マトリクスのないナノ蛍光体と比較すると、ナノコンポジット中のナノ蛍光体の蛍光強度の回復は遅い。これは、ナノ蛍光体への酸素の供

給がマトリクスによって妨げられたためと考えられる。

Fig. 4-12(c)に示すように、第 3 章で作製したポリウレタン樹脂をマトリクスに用いたナノコンポジット膜の蛍光強度変化を同条件で測定すると急激に低下し、2 h 後には初期強度の14.2%となった。この大きな蛍光強度の低下は、クエン酸イオンの光還元作用に加えてマトリクスのポリウレタン樹脂の光還元作用により、ナノ蛍光体が含有する V^{5+}に対する V^{4+}の割合が増加したことに起因する[4-1]。先述のように、本章で作製したシリカを用いたナノコンポジットは、マトリクスのないナノ蛍光体と同等の蛍光強度を維持した。これはシリカが光還元能を有さないためと考えられる。したがって、高い光安定性を有するナノコンポジットを作製するためには、マトリクスがナノ蛍光体と接触しても光化学的に安定であることが求められる。

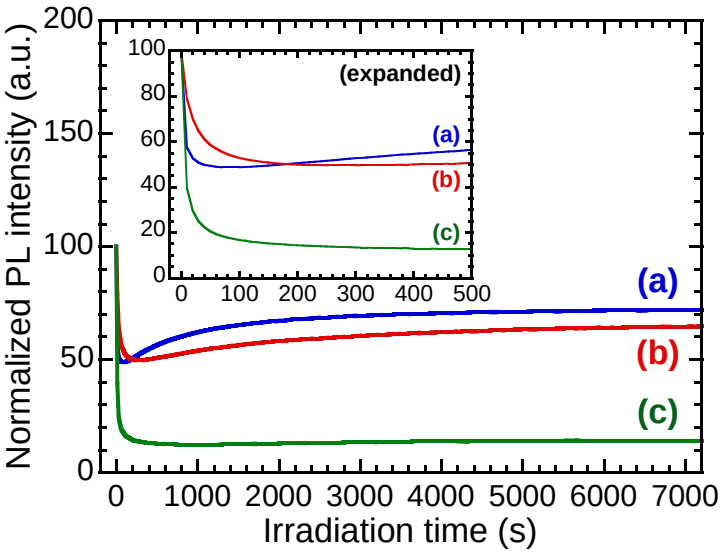


Fig. 4-12 Changes in PL intensity with irradiation time of UV light. (a) crude $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles, and nanocomposites of (b) silica and (c) polyurethane resin containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles. λ_{ex} = 300.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

4.4 結言

TMAS 水溶液を用いたゾルーゲル法により、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子をシリカと複合化した板状のナノコンポジットを作製した。TEM 観察によると、ナノコンポジット中のナノ蛍光体の大きさは 5.2 ± 2.0 nm であった。このナノコンポジットは、アモルファスのシリカと結晶性ナノ蛍光体に加え、テトラメチルアンモニウムおよび乳酸イオンを含有するものであった。

試料は見た目に無色透明であり、可視域で 75%以上の透過率を示した。一方、ナノコンポジットに分散したナノ蛍光体のバンド間遷移による吸収のため紫外光はほとんど透過しなかった。試料の厚さに対して近紫外域の光学密度が比例した。また、ナノコンポジットに近紫外光を照射すると Eu^{3+}の f–f 遷移による赤色発光を示した。光学密度に対する蛍光強度の変化には比例関係が見られた。これは、近紫外域から可視域にかけてのナノ蛍光体による光散乱強度が十分に小さいことに起因する。また、近紫外域の光学密度は光散乱の影響が無視できることから吸光度と見なせるため、ナノコンポジットの厚さと光学密度との間に見られた比例関係は Lambert-Beer 則に従うといえる。ナノコンポジットの光退色曲線はナノ蛍光体の本来の光退色曲線に類似した挙動を示した。これは、シリカとナノ蛍光体との間で光化学反応が起きないことを示唆する。

シリカはナノコンポジットの高い光化学安定性を実現するために有用であるが、硬い材料であるため、フレキシビリティが特徴である薄膜太陽電池への応用には適さないといえる。したがって、波長変換材料としての応用の幅を広げるためには、柔軟かつ光化学的に安定なマトリクスを用いることが望ましい。さらに、ナノ蛍光体に吸着したクエン酸イオンの光還元による蛍光強度の低下が依然として観測されている。クエン酸イオンの除去によるナノ蛍光体の光安定性の向上も検討すべき課題である。

第 4 章の参考文献

[4-1] H. Hara, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “A Unique Photofunction of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor: Photoluminescent Indication for Photochemical Decomposition of Polyurethane”, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**(5) 311–315(2013).

[4-2] M. Bouguerra, M. Samah, M. A. Belkhir, A. Chergui, L. Gerbous, G. Nouet, D. Chateigner, R. Madelon, “Intense Photoluminescence of Slightly Doped ZnO–SiO_2 Matrix”, *Chem. Phys. Lett.*, **425**(1–3), 77–81(2006).

[4-3] N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad, “Synthesis and Characterization of Monodispersed CdS Nanoparticles in SiO_2 Fibers by Sol–Gel Method”, *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, **5**(4), 156–163(2007).

[4-4] M. Wang, Y. Xue, Z. Lin, X. Huo, J. Li, X. Yao, “Preparation and Optical Properties of Silica Gel–Glass Doped ZnSe Nanoparticles”, *Mater. Lett.*, **62**(4–5), 574–576(2008).

[4-5] M. Feng, H. Zhan, “Facile Preparation of Transparent and Dense CdS-Silica Gel Glass Nanocomposites for Optical Limiting Applications”, *Nanoscale*, **6**(8), 3972–3977(2014).

[4-6] Q. Wang, N. Iancu, D. -K. Seo, “Preparation of Large Transparent Silica Monoliths with Embedded Photoluminescent CdSe@ZnS Core/Shell Quantum Dots”, *Chem. Mater.*, **17**(19), 4762–4764(2005).

[4-7] L. F. F. F. Gonçalves, C. J. R. Silva, F. K. Kanodarwala, J. A. Stride, M. R. Pereira, M. J. M. Gomes, “Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Hybrid Materials Prepared by Sol–Gel and Containing $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanoparticles Prepared by a Colloidal Method”, *J. Lumin.*, **144**, 203–211(2013).

[4-8] S. Jun, J. Lee, E. Jang, “Highly Luminescent and Photostable Quantum Dot–Silica Monolith and Its Application to Light-Emitting Diodes”, *ACS Nano*, **7**(2), 1472–1477(2013).

[4-9] D. -Y. Kim, H. Du, S. Bhandarkar, D. W. Johnson Jr., “Sol-gel Processing of Low Dielectric Constant Nanoporous Silica Thin Films”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **703**, 147–152(2002).

[4-10] D. -Y. Kim, H. Du, D. W. Johnson Jr., “Sol–Gel Processing of Tetramethylammonium Silicate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(9), 1789–1791(2004).

[4-11] P. K. Dutta, D. C. Shieh, “Raman Spectroscopic Studies of Aqueous Tetramethylammonium Silicate Solutions”, *J. Raman Spectrosco.*, **16**(5), 312–314(1985).

[4-12] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, “Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes”, *Chem. Rev.*, **110**(4), 2081–2173(2010).

[4-13] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function*, International ed. of sixth revised ed., W. H. Freeman, New York, 2010, p. 938.

[4-14] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, “Downsizing of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanoparticles through Hydrophobization by Surface Modification with Primary Alkylamines”, *Chem. Lett.*, **41**(12), 1681–1683(2012).

[4-15] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990, p. 429.

[4-16] G. L. Bottger, A. L. Geddes, “The Infrared Spectra of the Crystalline Tetramethylammonium Halides”, *Spectrochim. Acta*, **21**(10), 1701–1708(1965).

[4-17] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabrègue, L. Bardet, “Vibrational Spectra of Lactic Acid and Lactates”, *J. Raman Spectrosc.*, **22**(7), 409–413(1991).

[4-18] E. J. J. Groenen, C. A. Emeis, J. P. van den Berg, P. C. de Jong-Versloot, “Infrared Spectroscopy of Double-Four-Ring Silicates”, *Zeolites*, **7**(5), 474–477(1987).

[4-19] H. A. Benesi, A. C. Jones, “An Infrared Study of the Water-Silica Gel System”, *J. Phys. Chem.*, **63**(2), 179–182(1959).

[4-20] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, “Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving toward Glass”, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**(1), 117–128(1982).

[4-21] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, “Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO_4:Eu^{3+} under UV and VUV Excitation”, *Mater. Res. Bull.*, **41**(11), 2147−2153(2006).

[4-22] S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor”, *J. Electrochem. Soc.*, **157**(3), J74–J80(2010).

[4-23] 竹下覚, *第4章 YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ蛍光体の透明性・光安定性に対するクエン酸ナトリウム添加量の影響*, 近紫外光を赤色および緑色に波長変換するナノ蛍光体の作製と特性評価, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士学位論文, 2010 年度, pp. 81–103.

第 5 章 電気泳動堆積法による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体/シリコーン変性アクリル樹脂ナノコンポジット膜の作製と特性評価

5.1 緒言

5.1.1 化学的に安定かつ柔軟なシリコーン変性アクリル樹脂との複合化の検討

シリカは耐久性に優れる材料であるが、機械的強度が高い反面、柔軟性に欠ける。フレキシビリティが特徴である薄膜太陽電池などへ応用する場合、波長変換膜にも柔軟性が求められる。そこで、近紫外域から近赤外域にかけて光を吸収せず、光化学的に安定かつ柔軟性に優れたシリコーン変性アクリル樹脂に着目した。この樹脂はアクリル樹脂の主鎖が結合エネルギーの高いシロキサン結合(Si-O)で架橋された構造を有し、非常に光安定性が高い材料として知られる[5-1]。この樹脂のナノ粒子が分散した水系エマルションでは、樹脂ナノ粒子の表面が負に帯電しているために同じく表面が負に帯電した $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子が同時に分散できる。これら 2 種類のナノ粒子が分散した水系コロイド溶液を利用して無色透明なナノコンポジット膜を作製するため、電気泳動堆積法に着目した。

5.1.2 電気泳動堆積法

電気泳動堆積は、電場を印加することで荷電粒子を移動させ、電極上に粒子を堆積させるコロイドプロセスである。希薄コロイド溶液から膜を比較的短時間かつ低コストで堆積でき[5-2]、印加電圧の大きさや堆積時間の調節により膜の厚さを簡単に制御できる特徴を有する[5-3]。簡便な装置を用いて平面や円筒など様々な形状の基板電極に対し均一な成膜が可能であるため、ナノ材料、生体物質、セラミック複合材料など様々な材料の作製へ応用できる[5-4]。とくに無機材料については、堆積物の微細構造やナノスケール材料の堆積速度の制御が可能である[5-5]。

水を分散媒に用いた場合には電極上で水の電気分解が起き、堆積物の品質に影響することがある[5-2]。水の電気分解では、アノード側で O_2 ガスが、カソード側で H_2 ガスが発生する[5-6]。発生したガスにより膜に生成した気泡が表面の平坦さを損ない、また気泡が可視光を散乱し膜の透光性が低下する可能性がある。気泡の生成を避けるため、電気分解が起こらない非水系での堆積が選択されることも多い[5-7]。しかし、水系での電気泳動堆積は静電反発による粒子の分散制御が容易であり、また低コスト・低環境負荷といった利点がある。

電気泳動堆積法の粒子の堆積の原理については、粒子表面の電気二重層が薄くなった結果、van der Waals 相互作用により粒子が固化すると考えられている。しかし、詳細なメカニズム

については十分に理解されておらず、今もなお議論されている[5-6,8–11]。例として、電極上の電気化学反応に起因する粒子の堆積が提案されている[5-11]。電極上では主に水の電気分解が起き、電極表面付近のイオン強度がバルクよりも増大する。そのため、電極に移動した粒子の電気二重層が薄くなり、静電反発力が低下することで粒子が凝固すると考えられている。ただし、この理論は水系では有効であるが、電気化学反応が起こらない非水系での電気泳動堆積を説明できないという指摘がある[5-6]。一方、電気化学反応が必要ないメカニズムも提案されている[5-l2]。これは、粒子の移動中に電気二重層の歪みと薄化が起き、電極上で van der Waals 相互作用の影響が十分に大きくなるほど粒子どうしが接近すると固化し、堆積が起こると考えられている。

電圧を印加しているときの実際の粒子の挙動は、電気泳動に加えて、電気浸透、拡散、重力による沈降および分散媒の対流による影響を受け非常に複雑である[5-3]。ただし、十分に小さな粒子は重量が小さく拡散係数が大きいため、ナノ粒子を堆積させる場合には重力の影響は無視できる[5-8]。

5.1.3 研究目的

本章では、電気泳動堆積法により、透光性と光安定性に優れたシリコーン変性アクリル樹脂を $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子と複合化した無色透明な膜の作製を検討した。樹脂ナノ粒子とナノ蛍光体が同時に分散した水系コロイド溶液を調製し、直流電圧を印加して透明導電性 ITO 被覆ガラス基板上にナノコンポジット膜を作製した。光学特性を比較するため、電圧の印加時間を変化させて厚さの異なる膜試料を作製した。

作製した試料について、FT-IR スペクトルにより樹脂ナノ粒子と蛍光ナノ粒子の両方が堆積したことを確認した。SEM で膜の表面および断面を観察し、また TEM で膜のミクロな構造を評価した。堆積時間に対する膜厚の変化を測定し、またそれぞれの膜が含有するナノ蛍光体の割合を XRF で測定した。XRD および FT-IR スペクトルにより、試料が含有するナノ粒子、シリカおよび有機物の同定を行った。厚さの異なる膜試料の透過スペクトルや蛍光スペクトルを測定し、可視域の透光性や、近紫外域の光学密度の変化による蛍光強度への影響を評価した。シリコーン変性アクリル樹脂と複合化したことによる光安定性の変化について検討した。さらに、透明導電性 ITO 被覆 PET 基板上にナノコンポジット膜を作製し、フレキシビリティについてデモンストレーションを行った。

5.2 実験方法

5.2.1 使用した試薬

本章で用いた $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子水分散ペーストは、第 4 章で使用したものと同一である。樹脂は、大日本塗料(株)より提供されたシリコーン変性アクリル樹脂ナノ粒子の水性エマルションを用いた。

5.2.2 膜試料の作製

5.2.2.1 塗料液の調製

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子ペースト 2.50 g を水 26.50 g に撹拌および超音波照射で分散させ、透明な分散液を得た。さらに樹脂エマルション 1.00 g を加えて混合し、超音波照射した。このときの pH は 9.4 であった。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の密度を 4.82 g cm^{-3}、樹脂の密度を 1.2 g cm^{-3} とすると、水中に分散した $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子と樹脂ナノ粒子の体積比は 40:60 と算出される。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を含まない樹脂のみのブランク膜試料を作製するため、水 28.00 g と樹脂エマルション 1.00 g を混合し、超音波照射した塗料液を用意した。

5.2.2.2 電気泳動堆積法による膜試料の作製

調製した塗料液を用いて電気泳動堆積を行った。負に帯電したナノ粒子を用いるため、アノードが作用極となり、またカソードが対極となる。電極にはアノードに ITO 被覆ソーダガラス基板 (50 $\Omega\,\square^{-1}$, 25 mm × 50 mm × 1 mmt)を、またカソードにステンレス鋼板(SUS-304, 25 mm × 50 mm × 2 mmt)を用いた。基板はアセトンで超音波洗浄して乾燥させたものを使用した。Fig. 5-1 のように電極間距離をアクリルスペーサーで 10 mm に保ち、塗料液へ垂直に 25 mm 浸漬した。Fig. 5-2 のように直流電源装置(CPS-3030L, CUSTOM)に繋いで、3.0 V の定常電圧を印加してナノ粒子を堆積させた。ここで、電圧の印加時間を 1–180 min で調整することで堆積量を変化させた。堆積後は余分な塗料を除去するため水で穏やかに洗浄し、120 ºC で 15 min 加熱して膜試料を得た。ナノコンポジット膜試料の作製方法を Scheme 5-1 に示す。なお、膜厚の測定にはマイクロメーターを使用した。

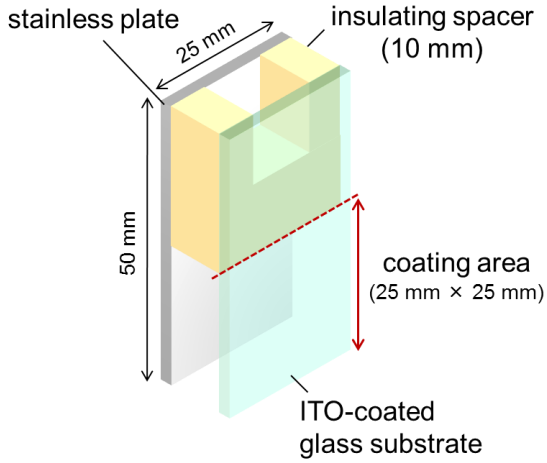


Fig. 5-1 Illustration of assembly of electrodes with an insulating spacer for electrophoretic deposition.

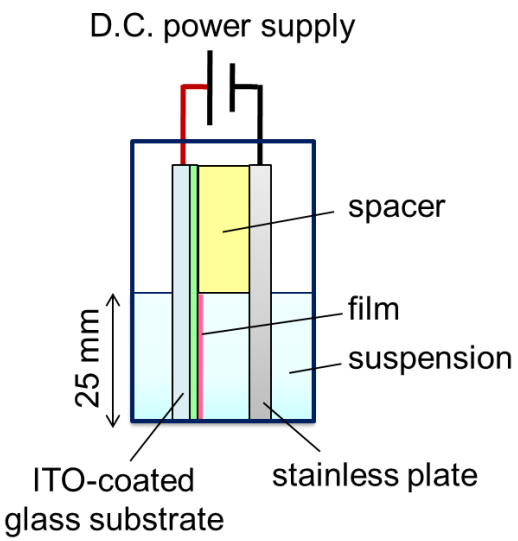
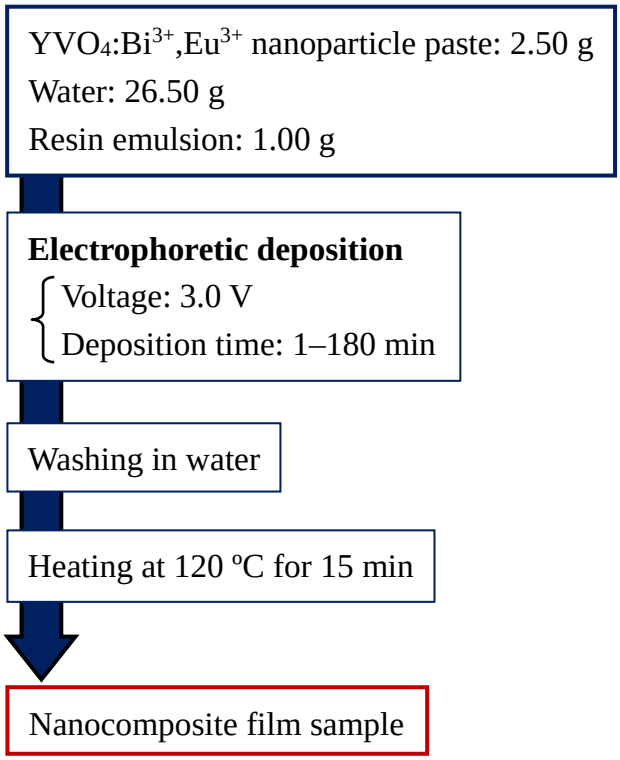


Fig. 5-2 Illustration of electrophoretic film deposition by voltage application.



Scheme 5-1 Fabrication procedure of nanocomposite film sample by electrophoretic deposition.

5.3 結果および考察

5.3.1 ナノ蛍光体および樹脂ナノ粒子の流体力学的粒子径およびゼータ電位の評価

pH 9.4 の水中に分散した $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子およびシリコーン変性アクリル樹脂ナノ粒子の流体力学的粒子径分布およびゼータ電位プロファイルを Fig. 5-3 に示す。分布から求めた平均の流体力学的粒子径は、それぞれ 21.9 ± 6.1 nm および 59.5 ± 15.2 nm であった。一方、平均ゼータ電位は、それぞれ−19.9 ± 14.5 mV および−61.7 ± 13.6 mV であった。水中にこれら 2 種類のナノ粒子が分散した塗料液には、1 年間以上粒子の凝集に伴う沈降は見られなかった。このように、液中のナノ蛍光体と樹脂ナノ粒子はいずれも表面の負電荷に起因する静電反発力によって凝集せず、長期的に安定して分散可能である。

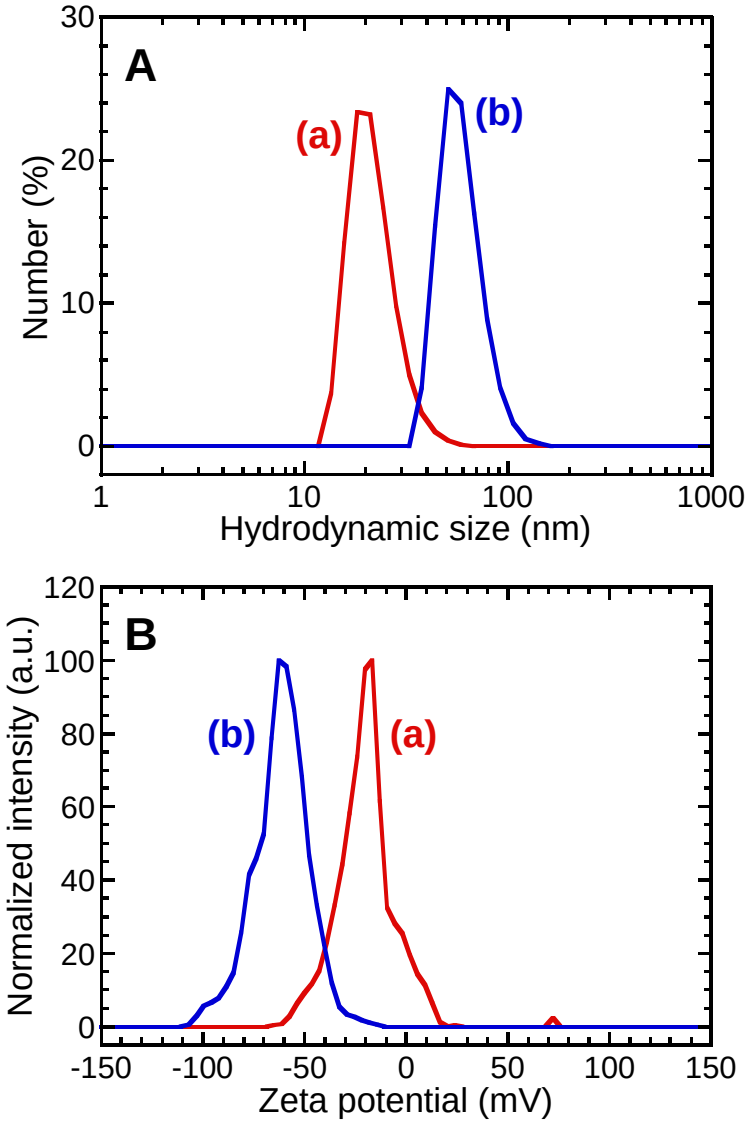


Fig. 5-3 (A) Hydrodynamic size distributions and (B) zeta potential profiles of (a) $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles and (b) silicone-modified acrylic resin nanoparticles in water at pH 9.4.

5.3.2 FT-IR スペクトルによる堆積物の同定

ITO-被覆ガラス基板上に堆積した膜のFT-IRスペクトルおよびピークの帰属をそれぞれFig. 5-4 および Table 5-1 に示す。2 種類のナノ粒子が分散した塗料液を用いて堆積させた膜のスペクトル(Fig. 5-4(c))について、3100–2800 cm^{-1} で見られたピーク(No. 2)は C−H 結合の伸縮振動ν(CH)に帰属される。1732 cm^{-1} のピーク(No. 3)はアクリル樹脂の構造が有する C=O 結合の伸縮振動ν(C=O)に帰属される。1263 cm^{-1} で見られたピーク(No. 7)は Si−C 結合の伸縮振動ν(SiC)に帰属される。また、1200–1000 cm^{-1} に現れたブロードなピーク(No. 8)は Si−O 結合の伸縮振動ν(SiO)に帰属される。これらのピークはいずれもシリコーン変性アクリル樹脂に起因する。一方、1571 cm^{-1} および 1389 cm^{-1} のピーク(No. 5 および 6)はそれぞれ COO^-の非対称伸縮振動 $\nu_{as}(COO^-)$ および対称伸縮振動 $\nu_s(COO^-)$ に帰属される。これらのピークは $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子表面に吸着したクエン酸イオンに起因する。さらに、790 cm^{-1} に現れたピーク(No. 9)は $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$の V−O 結合の伸縮振動ν(VO)に帰属される。このスペクトルは樹脂ナノ粒子膜のスペクトル(Fig. 5-4(a))およびナノ蛍光体膜のスペクトル(Fig. 5-4(b))を足し合わせた形状であり、つまり、膜中にナノ蛍光体が樹脂と共存することが明らかにされた。

Table 5-1 Assignments of FT-IR absorption peaks.

No.	Peak position (cm^{-1})			Assignment	Ref.
	Resin	$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	Nanocomposite film		
1	3453	3399	3410	ν(OH)	[5-13]
2	3100–2800		3100–2800	ν(CH)	[5-13]
3	1736		1732	ν(C=O)	[5-13]
4		1624	~1630	δ(OH) of H_2O	[5-13]
5		1577	1571	$\nu_{as}(COO^-)$	[5-14]
6		1388	1389	$\nu_s(COO^-)$	[5-14]
7	1263		1263	ν(SiC)	[5-13]
8	1200–1000		1200–1000	ν(SiO)	[5-13]
9		797	790	ν(VO)	[5-14]

ν = stretching; δ = deformation; as = asymmetric; s =symmetric.

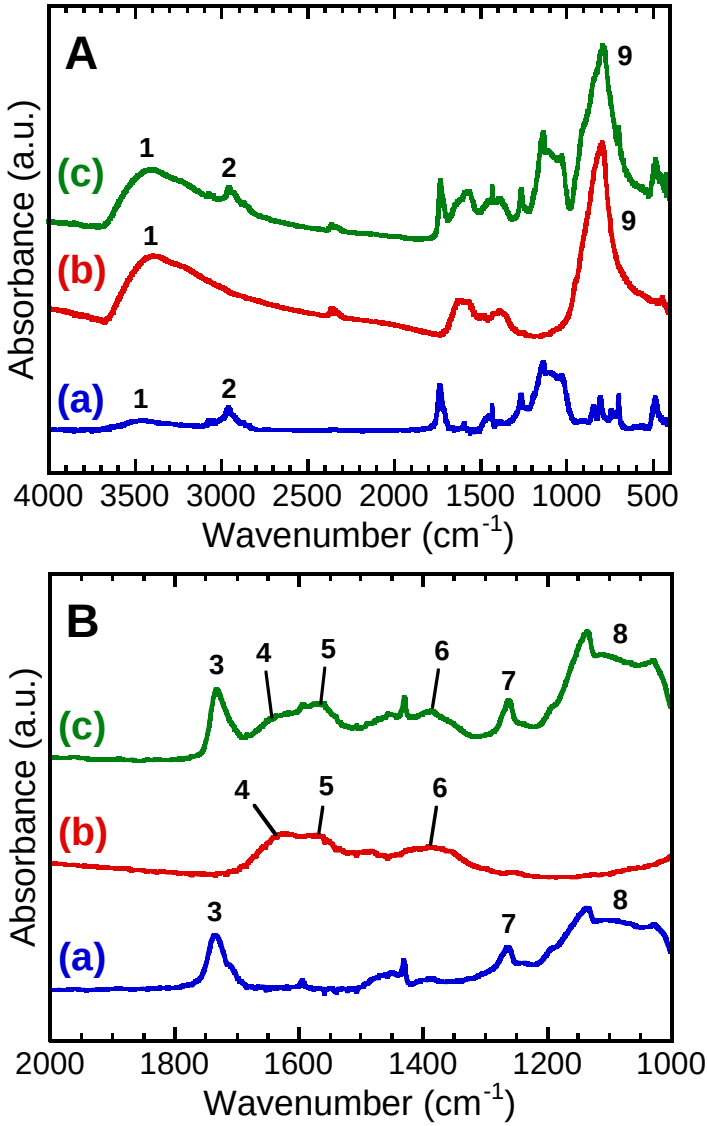


Fig. 5-4 (A) Whole and (B) expanded FT-IR spectra of (a) silicone-modified acrylic resin film, (b) $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticle film, and (c) nanocomposite film. Deposition time for the films was 5 min.

5.3.3 ナノコンポジット膜の顕微鏡観察

Fig. 5-5 に示すように、作製したナノコンポジット膜試料は見た目に無色透明であり、紫外光照射下で赤色に発光した。Fig. 5-6 にナノコンポジット膜試料の光学顕微鏡写真を示す。膜中にクラックは見られなかった。堆積時間が 5 分以内であれば気泡も見られなかったが、5 分を超えるとミクロンサイズの気泡が膜中に散見された。これは、主に電圧印加中に水の電気分解が起こり、O_2 ガスが生じることに起因すると考えられる。

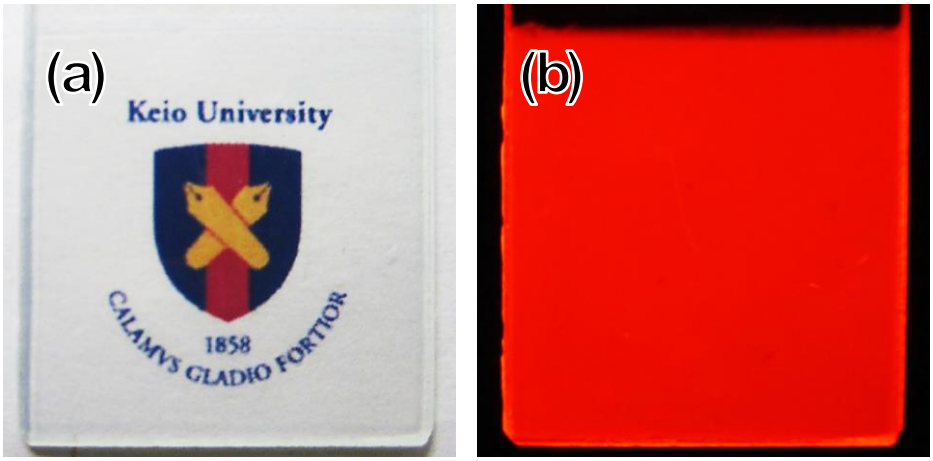


Fig. 5-5 Photographs of nanocomposite film (20 μmt) deposited for 30 min on an ITO-coated glass substrate under (a) white light and (b) 302 nm UV light.

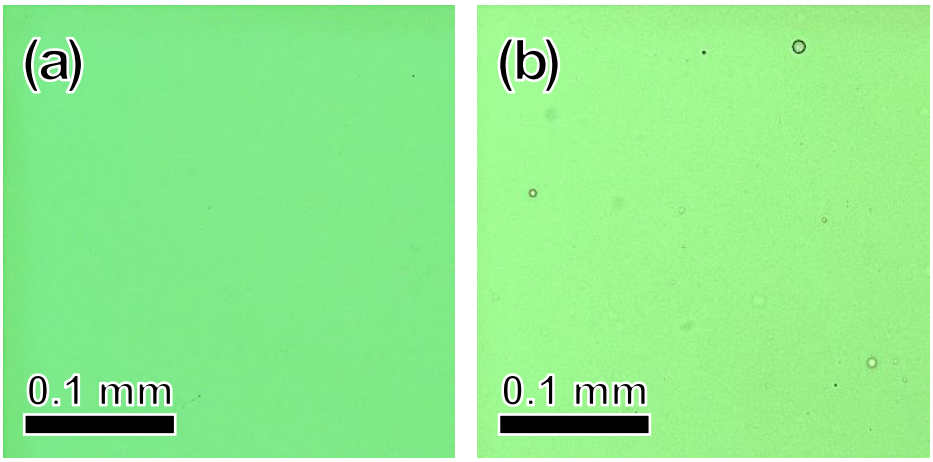


Fig. 5-6 Optical microscope images of nanocomposite films deposited for (a) 5 and (b) 30 min. Their thicknesses were 6 and 20 μm, respectively.

よりミクロな膜構造を評価するため、電子顕微鏡による観察を行った。Fig. 5-7(a)および(b)に作製したナノコンポジット膜の SEM 像を示す。膜の断面像から、ナノコンポジット膜は基板上に均一に作製されていることがわかる。一方、膜の表面像には平均粒子径が 68.1 ± 17.0 nm の明るく見える粒子が見られた。この大きさは、先述したシリコーン変性アクリル樹脂ナノ粒子の平均の流体力学的粒子径に近い。また、 Fig. 5-7(c)に示したナノコンポジット膜の TEM 像では、微小な暗く見える粒子および大きな明るく見える粒子が分散している様子が見られる。第 3 章で示したように、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の一次粒子径は 10 nm 未満と見積もられた。したがって、ここで観察された微小な暗く見える粒子はナノ蛍光体である。一方、明るく見える粒子の大きさは、SEM で観察された粒子の大きさに近いことから樹脂ナノ粒子である。これらの結果から、ナノコンポジット膜は、樹脂ナノ粒子の周囲にナノ蛍光体が分散するナノ構造を有することがわかる。

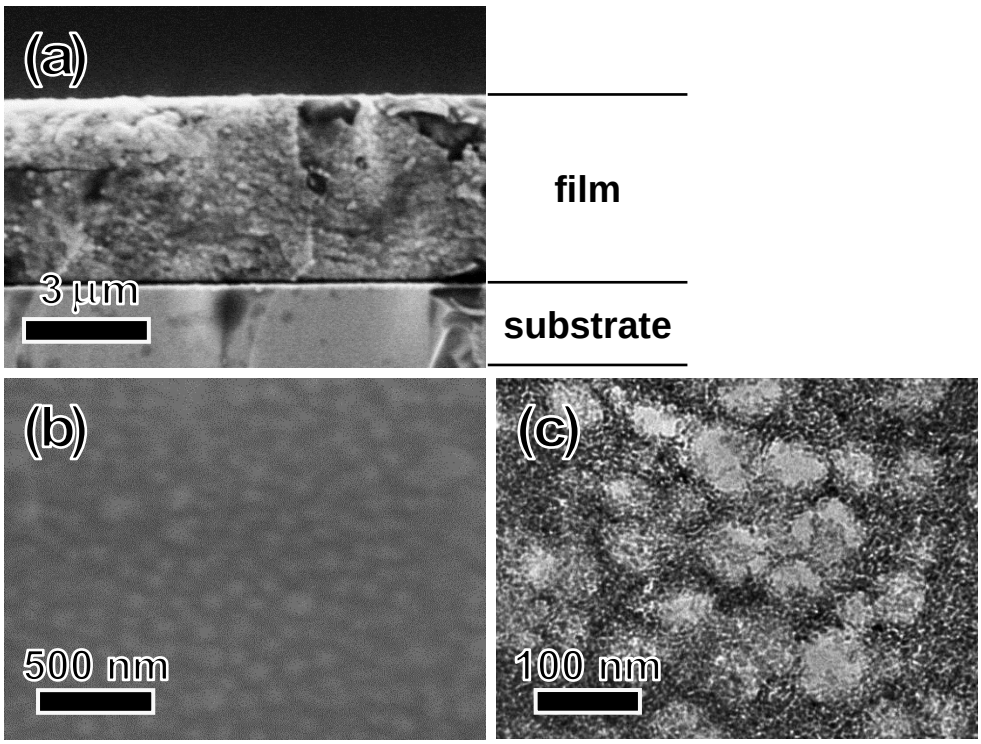


Fig. 5-7 Electron microscope images. SEM images of (a) cross section and (b) surface of the nanocomposite film deposited for 5 min; (c): TEM image of a nanocomposite film.

5.3.4 堆積時間に対する膜厚と組成比の変化

Fig. 5-8 にナノコンポジット膜の堆積時間に対する厚さおよび $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子濃度の変化を示す。堆積時間が長いほど膜厚は増大した。ほかの物質の定常電圧印加による電気泳動堆積法の報告と同様に、膜の成長速度が次第に低下した[5-12,15–17]。これは、堆積物の成長に伴う抵抗の増大に起因すると考えられる。XRF により組成分析を行うと、膜中のナノ蛍光体濃度はいずれも約 40 vol%であった。これは調製した塗料液中のナノ蛍光体と樹脂ナノ粒子との体積比 40:60 に一致する。2 種類の粒子を堆積させる方法では、それぞれの運動が競合して膜ができる。液中に分散したナノ粒子の電気泳動移動度μは、次に示す Smoluchowski の式よりゼータ電位ζに比例する。

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \zeta \tag{5-1}$$

ここでε_rおよびε_0はそれぞれ分散媒および真空の誘電率、ηは分散媒の粘度である。平均のゼータ電位から計算すると、樹脂ナノ粒子の電気泳動移動度はナノ蛍光体の約 3 倍大きい。電気泳動のみで粒子運動を仮定すると、同一の電場中では大きな樹脂ナノ粒子が小さなナノ蛍光体よりも速く堆積する。この場合、電極上に堆積したナノコンポジット膜のナノ蛍光体濃度は、40 vol%を下回ると予想される。しかし、膜中のナノ蛍光体濃度が調製した塗料液の配合比に一致したことから、電気泳動に加えて拡散や対流などの粒子運動が膜組成に影響することが示唆される。

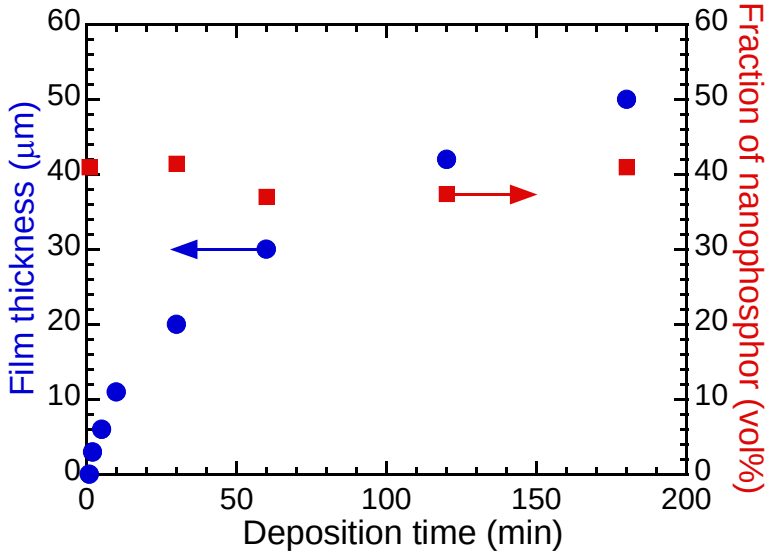


Fig. 5-8 Changes in film thickness and volume fraction of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles in nanocomposite film with deposition time.

5.3.5 膜厚に対する透過率の変化

Fig. 5-9 にナノコンポジット膜試料の透過スペクトルを示す。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を含有しない樹脂膜は近紫外域および可視域で吸収が見られない。ブランク樹脂膜試料の透過率が ITO 被覆ガラス基板よりも高いのは、樹脂の屈折率が ITO よりも低く反射率が低いためである。厚さが 3 μm のナノコンポジット膜試料は可視域で 80%以上の透過率を示した。ナノコンポジット膜が可視域で高い透過率を示すのは、ナノ蛍光体および樹脂ナノ粒子が可視光を吸収せず、かつほとんど散乱しないためである。しかし、膜厚が増大するのに伴い可視域の透過率は低下した。これは、膜中の気泡および比較的粒子径の大きな樹脂ナノ粒子による光散乱が原因として考えられる。DLS および SEM の結果によると、樹脂ナノ粒子の一部には 100 nm を超える大きさの粒子が存在する。このような大きな粒子による可視光の散乱が膜厚の増大に伴い顕著になると推察される。一方、ナノコンポジット膜の近紫外域の透過率は低い。これは、膜厚が 3 μm のときには先述のように光散乱の影響が十分に小さいと考えられるため、膜中のナノ蛍光体のバンド間遷移による近紫外光の吸収に起因するといえる。しかし、膜厚が増大すると可視域と同様に近紫外域においても光散乱の影響が無視できなくなると考えられる。ナノコンポジット膜試料と基板との光学密度の差をとり、正味の光学密度を求めた。透過率の飽和が見られない波長である 365.0 nm における正味の光学密度を、ナノコンポジットの厚さに対してプロットした。Fig. 5-10 に示すように、厚さと正味の光学密度との間に比例関係が見られた。

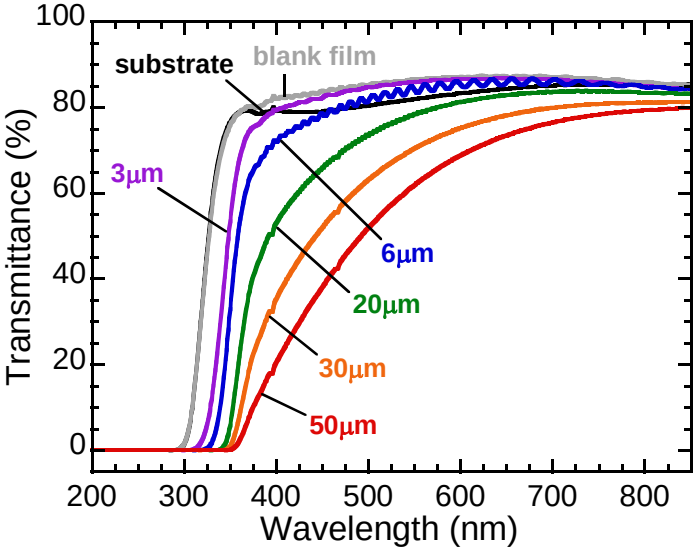


Fig. 5-9 Transmission spectra of nanocomposite film samples with different film thicknesses. A bare ITO-coated glass substrate and blank silicone-modified acrylic resin film sample (3 μmt) are also shown.

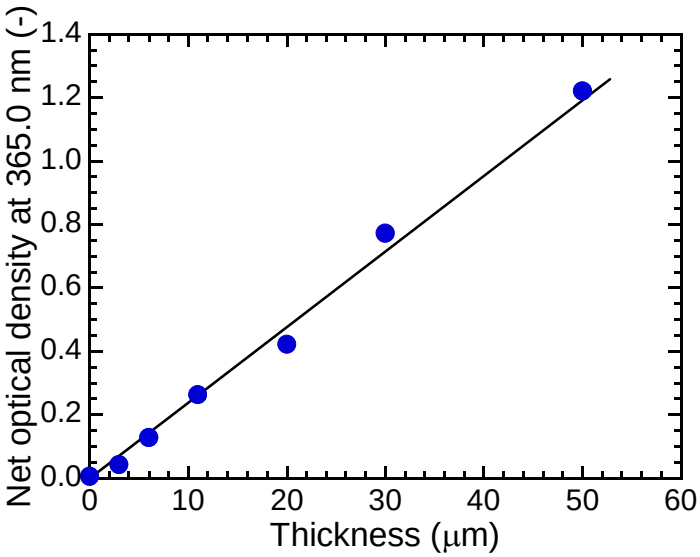


Fig. 5-10 Change in net optical density of nanocomposite film sample at 365.0 nm with thickness.

5.3.6 膜厚に対する蛍光特性の変化

Fig. 5-11 にナノコンポジット膜試料の PLE および PL スペクトルを示す。PLE スペクトルには、近紫外域において $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子のバンド間遷移による吸収に起因するブロードなピークが見られた。260 nm 付近では、$O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$の電荷移動遷移によるピークが重なっていると推察される[5-18]。また、396.7 nm で Eu^{3+}の $^7F_0\rightarrow{}^5L_6$ 遷移に帰属されるシャープなピークも見られた。PL スペクトルには、Eu^{3+}の $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J = 1, 2, 3, 4)遷移に帰属されるシャープなピークが観測された。ナノコンポジット膜試料と ITO 被覆ガラス基板との蛍光強度の差をとり、正味の蛍光強度を算出した。ナノコンポジット膜試料を 365.0 nm の近紫外光で励起したときの 619.5 nm の正味の蛍光強度を、$1-10^{-OD}$に対してプロットし、Fig. 5-12 に示す。ここで、*OD* は 5.3.4 で求めた 365.0 nm における正味の光学密度である。正味の蛍光強度は $1-10^{-OD}$が~0.3 以下のときに比例した。これは第 4 章の Fig. 4-11 の結果と対応する。膜厚が 6 μm 以下のときにはナノコンポジット膜を構成しているナノ粒子による光散乱強度が十分に小さいために、比例関係が見られたと考えられる。しかし、$1-10^{-OD}$が~0.3 を超えると、この比例関係から予想されるよりも実際の蛍光強度は大きくなった。これは、膜厚が 6 μm より大きいときには、励起光の多重散乱によりナノ蛍光体が効率よく励起されるためと考えられる。

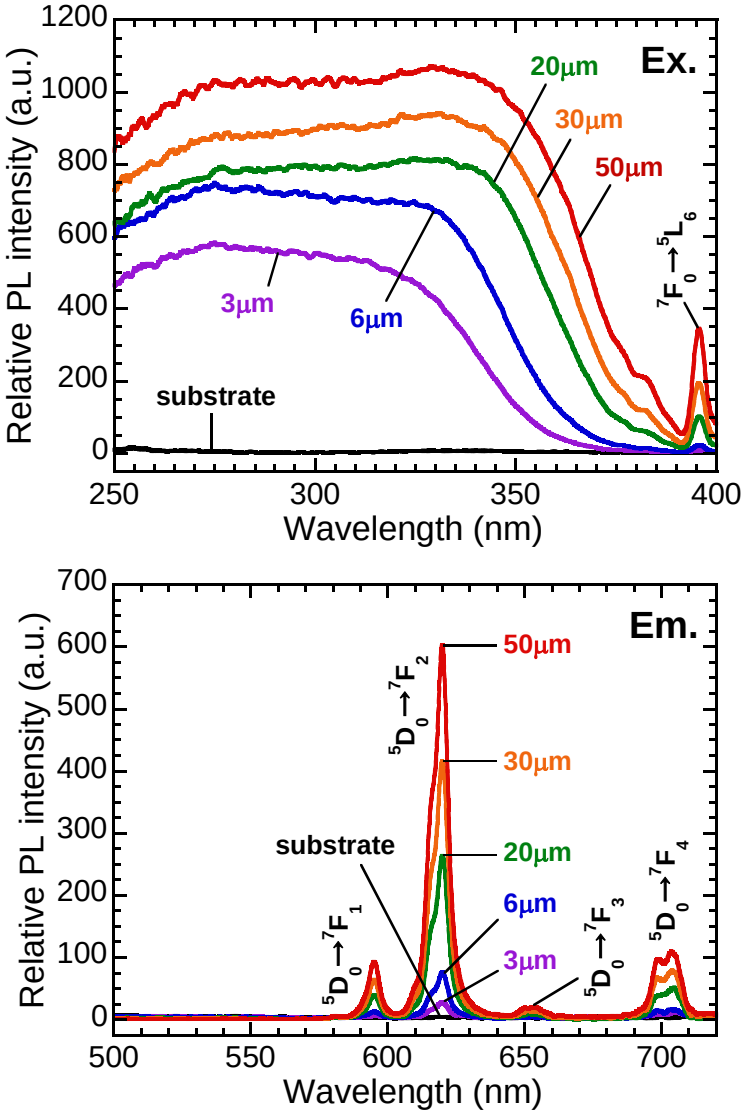


Fig. 5-11 PLE and PL spectra of nanocomposite film samples with different film thicknesses and a bare ITO-coated glass substrate. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

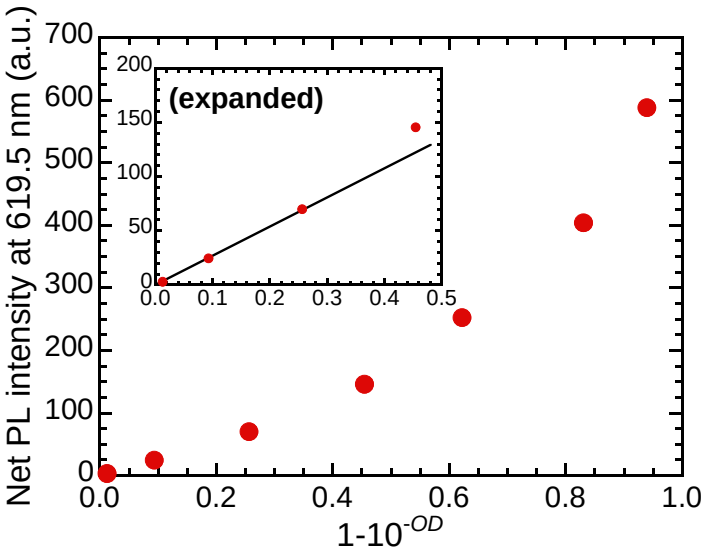


Fig. 5-12 Relation between net PL intensity and $1-10^{-OD}$ for nanocomposite film samples, where *OD* is net optical density at 365.0 nm. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

5.3.7 ナノコンポジット膜の光安定性

試料の光安定性を評価するために、300.0 nm の励起光を 6 h 照射したときの Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移による 619.5 nm の蛍光強度の経時変化を測定した。YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子およびシリコーン変性アクリル樹脂ナノ粒子で構成されるナノコンポジット膜試料(6 μmt)の蛍光強度の変化を Fig. 5-13(a)に示す。このナノコンポジット膜の蛍光強度は初期強度に対して 27.4%まで低下した後に 50.0%まで上昇した。クエン酸前駆体を介した液相法で合成された YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子は、紫外光照射下で表面に吸着したクエン酸イオンが V^{5+}を V^{4+}へ光還元させ、電荷補償により非輻射緩和をもたらす酸素欠陥が生成し蛍光強度が低下すると考えられる[5-19]。また、蛍光強度の回復は空気中の酸素により V^{4+}が V^{5+}へ再び酸化され、酸素欠陥が消失するためと推察される。比較のために、第 3 章で作製したポリウレタン樹脂を用いたナノコンポジット膜試料の蛍光強度変化を Fig. 5-13(b)に示す。6 h 後には蛍光強度が初期強度の 9.2%に低下し、回復は見られない。これは、ナノ蛍光体が紫外光照射下でクエン酸イオンに加えてポリウレタン樹脂によっても光還元されるために光安定性が著しく低いことと[5-20]、膜中のナノ蛍光体への酸素の供給がマトリクスによって阻害されることに起因する。したがって、シリコーン変性アクリル樹脂を用いたナノコンポジット膜は、ポリウレタン樹脂を用いるよりも光化学的に安定といえる。また、第 4 章で作製したシリカを用いた板状ナノコンポジットの蛍光強度変化を Fig. 5-13(c)に示す。蛍光強度は初期強度の 49.8%まで低下

した後に 68.5%まで回復した。この結果と比較すると、本章で作製したナノコンポジット膜は蛍光強度の回復が遅いことがわかる。シリカは多孔質のために空気が内部へ比較的容易に透過すると考えられる。一方、ナノ蛍光体と樹脂ナノ粒子が密に堆積した構造を有する膜は、深い位置にあるナノ蛍光体への酸素の供給が遅くなるため、蛍光強度の回復が遅くなると推察される。

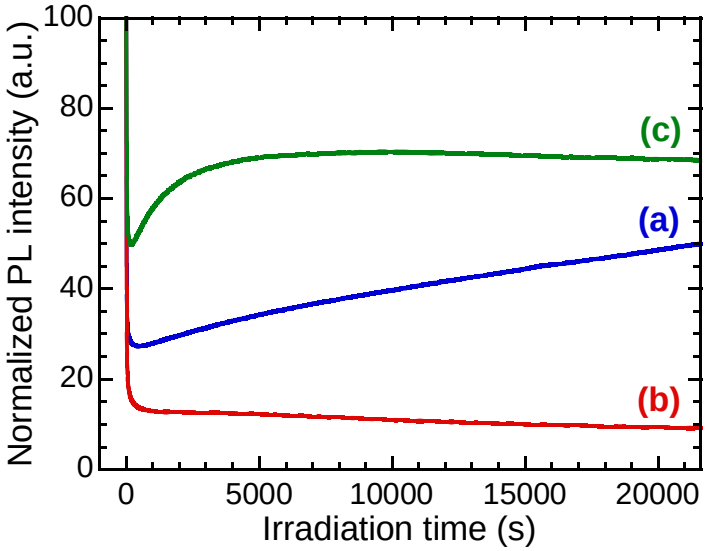


Fig. 5-13 Changes in PL intensity with irradiation time of UV light. Nanocomposite samples of (a) silicone-modified acrylic resin film, (b) polyurethane resin film, and (c) monolithic TMAS-derived silica, containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles. λ_{ex} = 300.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

5.4 結言

負の電荷をもつ $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子とシリコーン変性アクリル樹脂ナノ粒子が水中に分散した塗料液を調製し、定常電圧を印加する電気泳動堆積法でナノコンポジット膜を作製した。電子顕微鏡で観察すると、膜は基板上に均一に堆積し、ナノ蛍光体が樹脂ナノ粒子の周囲に分散していた。電圧の印加時間が長いほど膜厚が増大した。一方、ナノ蛍光体と樹脂の含有比は一定であった。樹脂ナノ粒子の電気泳動移動度はナノ蛍光体の約 3 倍であることから、膜の堆積には拡散や対流などによる粒子の移動が複合的に影響することが示唆された。作製したナノコンポジット膜試料は見た目に無色透明であった。これは膜が可視域で光を吸収せず、かつ光散乱強度が十分に小さいためである。膜厚の増大に伴い可視域の透過率が低下した。これは光散乱強度が増大したためと考えられる。近紫外光照射下で膜中のナノ蛍光体をバンド間遷移により励起すると、Eu^{3+}の f–f 遷移による赤色発光が見られた。$1-10^{-OD}$と

蛍光強度との関係をプロットすると、$1-10^{-OD}$ が 0.3 以下すなわち膜厚が 6 μm 以下のときは比例関係が見られた。一方、膜厚が 6 μm を超えるときには、この比例関係から予想されるよりも大きな蛍光強度が観測された。これは、励起光の多重散乱によりナノ蛍光体の励起効率が増大したためと考えられる。また、シリコーン変性アクリル樹脂を用いたナノコンポジット膜は、ポリウレタン樹脂を用いるよりも紫外光照射下で高い光安定性を示した。一方、多孔質シリカを用いるよりも蛍光強度の回復が遅かった。これは、ナノ蛍光体および樹脂ナノ粒子が密に堆積することによって酸素の供給が阻害され、ナノコンポジット膜内部にあるナノ蛍光体の表面の酸化が遅れるためと推察される。

電気泳動堆積法による膜の作製には、様々な導電性基板を使用できる。例えば、同じ条件で ITO 被覆 polyethylene terephthalate (PET)シートを基板に用いて作製したナノコンポジット膜試料は、Fig. 5-14 のように優れた柔軟性を示した。このようなフレキシブルな波長変換膜は、薄膜太陽電池などのフレキシブルな光学デバイスへの利用が期待できる。

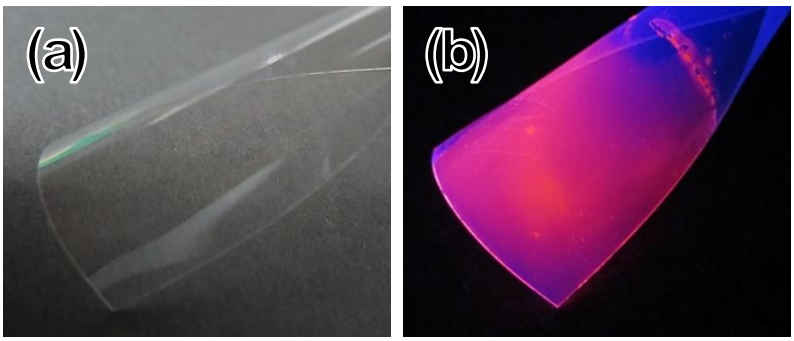


Fig. 5-14 Photographs of nanocomposite film (2 μmt) coated on an ITO-coated PET sheet under (a) white light and (b) 302 nm UV light. The sample was bended for this demonstration.

本章で作製したナノコンポジット膜は剥離が困難なため、ITO 層をコーティングした透明な導電性基板上に膜を作製して光学特性を評価した。しかし、ITO は高価なインジウムを含有し、また反射率が高いという問題がある。将来的に作製方法の改善により容易に剥離できる膜を得られれば、高価な基板の再利用あるいは安価な金属電極の利用によりコストダウンを図ることが可能と考えられる。

第 5 章の参考文献

[5-1] 工藤伸一，*アクリルシリコーン樹脂*, 水性コーティング材料の設計と応用，普及版，シーエムシー出版, 2010, pp. 122–135.

[5-2] 打越哲郎，鈴木達，“コロイド粒子の電気泳動現象を用いたナノ粒子集積技術”，*セラミックス*, **45**(2), 88–91(2010).

[5-3] L. Besra, M. Liu, “A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)”, *Prog. Mater. Sci.*, **52**(1), 1–61(2007).

[5-4] B. Neirinck, O. van der Biest, J. Vleugels, “A Current Opinion on Electrophoretic Deposition in Pulsed and Alternating Fields”, *J. Phys. Chem. B*, **117**(6), 1516–1526(2013).

[5-5] A. R. Boccaccini, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, E. J. Minay, “The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**(1), 1–14(2006).

[5-6] M. Ammam, “Electrophoretic Deposition under Modulated Electric Fields: A Review”, *RSC Adv.*, **2**(20), 7633–7646(2012).

[5-7] 目義雄，鈴木達，打越哲郎, “コロイドプロセスの高度化による高次構造セラミックスの創製”，*粉砕*, **54**, 28–35(2011).

[5-8] I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, P. C. Searson, “Kinetics of Particle Codeposition of Nanocomposites”, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(11), C610–C614(2002).

[5-9] H. C. Hamaker, E. J. W. Verwey, “The Role of the Forces between the Particles in Electrodeposition and Other Phenomena”, *Trans. Faraday Soc.*, **35**(0), 180–185(1940).

[5-10] F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, “Quantitative Image Analysis of Electrophoretic Coatings”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**(5), 272–275(1992).

[5-11] D. De, P. S. Nicholson, “Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3031–3036(1999).

[5-12] P. Sarkar, P. S. Nicholson, “Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8), 1987–2002(1996).

[5-13] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990, pp. 360, 361, 387, 388, 390, 429.

[5-14] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. -P. Boilot, “Synthesis and Characterizations of YVO_4:Eu Colloids”, *Chem. Mater*, **14**(5)**,** 2264–2269(2002).

[5-15] R. J. Kershner, J. W. Bullard, M. J. Cima, “The Role of Electrochemical Reactions during Electrophoretic Particle Deposition”, *J. Colloid Interface Sci.*, **278**(1), 146–154(2004).

[5-16] Y. -C. Wang, I. -C. Leu, M. -H.; Hon, “Kinetics of Electrophoretic Deposition for

Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(1), 84–88(2004).

[5-17] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. van der Biest, O. "A Mathematical Description of the Kinetics of the Electrophoretic Deposition Process for Al_2O_3-Based Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(8), 2036–2039(2005).

[5-18] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, "Luminescence Properties of Nanocrystalline $YVO_4:Eu^{3+}$ under UV and VUV Excitation", *Mater. Res. Bull.*, **41**(11), 2147−2153(2006).

[5-19] S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor", *J. Electrochem. Soc.*, **157**(3), J74–J80(2010).

[5-20] H. Hara, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, "A Unique Photofunction of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor: Photoluminescent Indication for Photochemical Decomposition of Polyurethane", *Mater. Sci. Eng. B*, **178**(5) 311–315(2013).

第6章 無色透明な$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の太陽電池への応用

6.1 緒言

6.1.1 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の単結晶シリコン太陽電池への応用

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を利用した無色透明な波長変換膜は、太陽電池の光電変換効率の改善が期待できる。作製した波長変換膜試料を太陽電池に接着して波長変換効果が光電流および光電変換効率に与える影響を実測結果から検討することは極めて重要である。

Huang らは $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を単結晶シリコン(c-Si)太陽電池セル上に直接スピンコーティングし、太陽電池特性の変化を報告した[6-1]。太陽電池の入射光子から電子への変換の割合を示す外部量子効率は、近紫外光域で増大し、また可視域および近赤外域でも反射防止効果に起因する増大がわずかに見られた。疑似太陽光下で太陽電池特性を測定するとナノ蛍光体の堆積により光電流が増大し、光電変換効率は 16.6%から 17.3%へと改善した。ただし、これはナノ蛍光体層による反射防止と波長変換の両方の影響によるものと考えられている。波長変換効果が太陽電池特性に正味に与える影響を評価するには、Bi^{3+}および Eu^{3+}をドープしていないブランクの YVO_4 ナノ粒子を利用した同程度の反射や光散乱を示すナノコンポジット膜を作製し、結果を比較する必要がある。

6.1.2 研究目的

本章では、第 3 章で作製した YVO_4 ナノ粒子、$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子、および $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を含有する無色透明なナノコンポジット膜試料を市販の c-Si 太陽電池モジュールに実装し、太陽電池特性の測定を行った。得られた結果をナノコンポジット膜試料の光学特性から考察し、波長変換効果が太陽電池特性に与える影響と現状の課題を抽出した。

6.2 実験方法

6.2.1 使用する波長変換膜試料

本章で使用した膜試料は、第 3 章で作製した YVO_4 系ナノ粒子がポリウレタン樹脂に分散したナノコンポジット膜試料である。この試料は、第 4 章で作製したナノコンポジットより短時間で作製できる。また、第 5 章で作製した膜試料は光学特性に対する光散乱の影響が大きいため、波長変換効果が太陽電池特性に与える影響を評価するには不適である。ポリウレタン樹脂はナノ蛍光体の光安定性を低下させる。しかし、連続的な励起光照射時の初期には、いずれの試料にもナノ蛍光体に吸着したクエン酸イオンによる光還元に起因する蛍光強度の低下が同様に現れる。太陽電池特性は短時間で測定されるため、クエン酸イオンによる大き

な蛍光強度の低下の後に現れるマトリクスごとの光安定性の違いは、本章の結果に大きく影響しないと予想される。膜試料の基板は導光板としての機能を有するため、無視できない割合で基板の端面から蛍光が系外に損なわれると報告されている[6-2]。そこで、作製した膜試料にはあらかじめ基板の端面に Al テープで鏡面加工を施した。

6.2.2 測定および解析方法

太陽電池評価用光源装置(XES-40S1, 三永電機製作所)を用いて、太陽電池特性を測定した。この装置は Xe ランプ(150 W)の光を AM1.5G エアマスフィルターに透過させて、疑似太陽光(JIS C 8912 等級 AAA)としている。また、このフィルターを紫外域および近赤外域(UV+NIR)の光を透過する色ガラスフィルター(U-330, HOYA CANDEO OPTRONICS)に交換することで、UV+NIR 光を得た。この UV+NIR 光を照射して測定を行うことで、疑似太陽光を用いるよりも紫外光→可視光の波長変換効果が強調された結果が得られる。一般に c-Si 太陽電池の測定は規格として定められた結晶系太陽電池モジュール出力測定方法に則って行われる[6-3]。測定光源を基準状態にするため、あらかじめ太陽光シミュレータ照度校正用メータ(ANS-001, AXIS NET)で疑似太陽光の放射照度を 1000 W m^{-2} に調整した。一方で、UV+NIR 光を用いる場合は 78 W m^{-2} とした。これらの測定用照射光の分光放射照度を Fig. 6-1 に示す。なお、外光の影響を排除するために暗室で測定を行った。

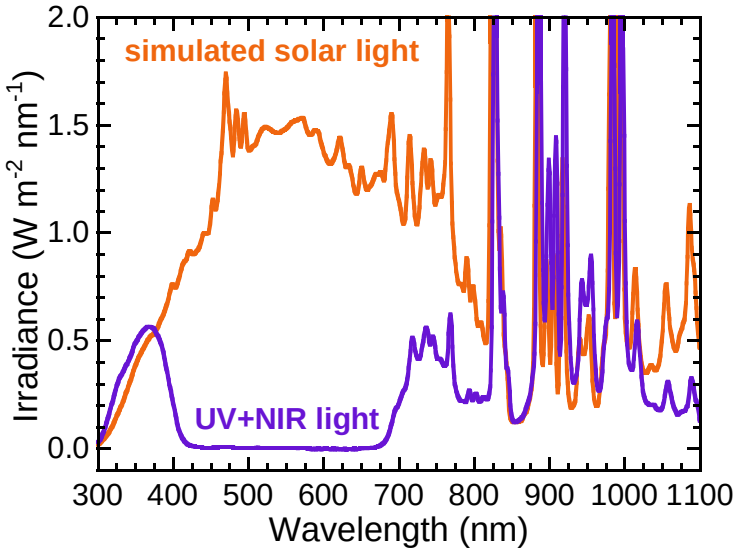


Fig. 6-1 Spectral irradiances of simulated solar light and UV + NIR light.

太陽電池は市販の c-Si 太陽電池モジュール(SP2.0V34MA, 25 mm × 25 mm, 太陽工房)を用

いた。この太陽電池の分光感度を Fig. 6-2 に示す。この分光感度は、照射光のエネルギーに対する出力された電流値の比と、照射光子数に対する出力された電子数の割合である外部量子効率の 2 種類の表示で同一のデータを示している。太陽電池の電流ー電圧(I–V)特性を測定するため、直流電圧・電流源/モニタ(6244, ADC)へ接続した。波長変換膜試料を、屈折率整合液(MXA20233, Nikon, n_d = 1.515 at 23 °C)を用いて、空気の層ができないように太陽電池に密着させた。UV+NIR 光照射下での太陽電池特性の測定の様子を Fig. 6-3 に示す。

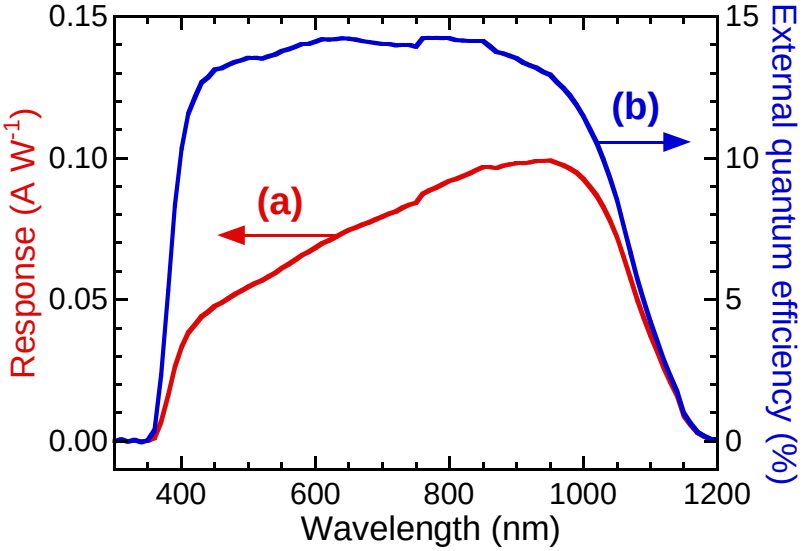


Fig. 6-2 (a) Spectral response and (b) external quantum efficiency of a c-Si solar cell module.

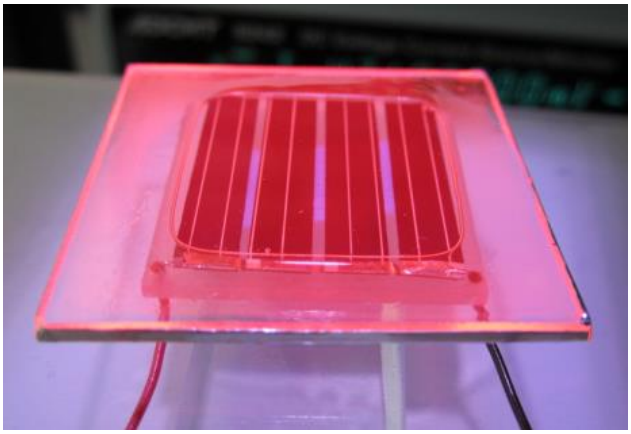


Fig. 6-3 Photograph of a commercial c-Si solar cell module attached by a nanocomposite film sample using refractive index matching oil during measurement under UV + NIR light irradiation.

I−V 特性の測定および解析には自動計測ソフトウェア(W32-R6244SOL3-R, システムハウス・サンライズ)を用いた。設定した電圧範囲を掃引し、一定の間隔ごとに電流値をプロットして I−V 曲線を得た。I−V 曲線から、電圧が 0 のときの電流である短絡電流 I_{SC}、電流が 0 のときの電圧である開放電圧 V_{OC}、そして最大出力 P_{max} が得られる。これらの値と次式を用いて、曲線因子 FF が算出される。

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} \tag{6-1}$$

さらに、放射照度 E および受光面積 S が既知であるため、次式から光電変換効率 η が決定される。

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{E \times S} = \frac{P_{max}}{E \times S} \tag{6-2}$$

Table 6-1 に測定条件の詳細を示す。

Table 6-1 Measurement conditions for I–V curves.

Parameter	Condition
Light receiving area	6.25 cm^2
Sweeping area	−0.1–+2.5 V
Sweeping step	0.05 V
Holding time	31.0 ms
Integral time	1 PLC
Delay time	10 ms
Shutter control	Manual

6.3 結果および考察

6.3.1 ナノ粒子への Bi^{3+} および Eu^{3+} のドープの有無による太陽電池特性比較

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ ナノ粒子(I)、$YVO_4:Bi^{3+}$ ナノ粒子(IV)および YVO_4 ナノ粒子(V)が分散したナノコンポジット膜試料(膜厚 9 μm)を c-Si 太陽電池モジュールに接着して、太陽電池特性を測定した。ここでは、紫外光量が強調されるために波長変換効果による太陽電池特性の変化が現れやすい UV+NIR 光を照射光に用いた。得られた I–V 曲線を Fig. 6-4 に示す。開放電圧 V_{OC} は一定であったのに対し、短絡電流 I_{SC} と光電変換効率 η については変化が見られた。太陽電池セルに入射する光の放射照度スペクトルが変化し、光電流が変化したためと考えられる。I_{SC} および η について、ソーダガラス基板を用いたときの値を基準とした相対変化率である ΔI_{SC} および $\Delta\eta$ を、それぞれ式(6-3)および式(6-4)より計算した。

$$\Delta I_{SC} = \frac{I_{SC}(S) - I_{SC}(G)}{I_{SC}(G)} \tag{6-3}$$

$$\Delta \eta_{SC} = \frac{\eta_{SC}(S) - \eta_{SC}(G)}{\eta_{SC}(G)} \tag{6-4}$$

ここで、I_{SC}(S)および I_{SC}(G)はそれぞれ膜試料およびソーダガラス基板を接着したときの I_{SC}である。また、η(S)およびη(G)はそれぞれ膜試料およびソーダガラス基板を接着したときのηである。算出したΔI_{SC} および$\Delta\eta$を Table 6-2 に示す。YVO_4:Bi^{3+}ナノ粒子(IV)および YVO_4 ナノ粒子(V)を用いた場合はいずれも約−1%であり同程度の値を示した。これは、(i)これらの膜試料の透過スペクトルが可視域で一致し(Fig. 3-13)、(ii)透過率に差が現れた近紫外域では太陽電池モジュールの感度が小さく、また(iii)YVO_4:Bi^{3+}ナノ粒子(IV)の蛍光強度が弱く波長変換効果が無視できるためと考えられる(Fig. 3-14)。一方、YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子(I)を用いた場合、ΔI_{SC} および$\Delta\eta$はいずれも約 2%であり正の値が得られた。光電変換効率の低い近紫外光を赤色光に波長変換したことで光電流が増大し、これらの値が向上したと考えられる。

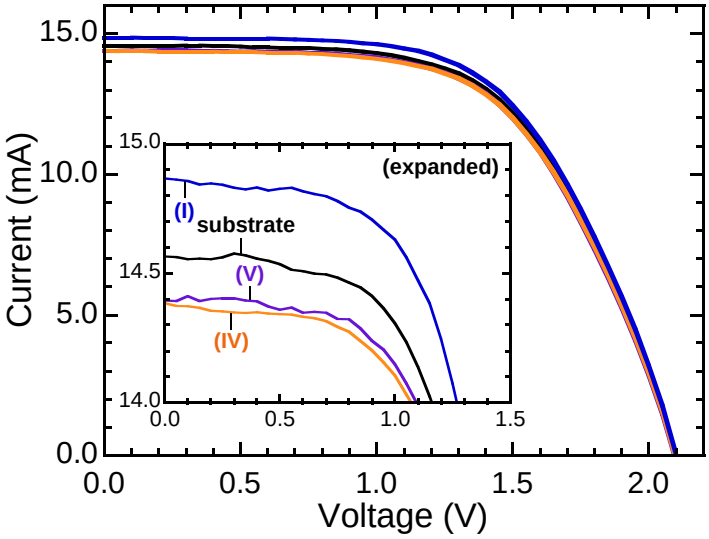


Fig. 6-4 I–V curves of a c-Si solar cell module attached on a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing nanoparticles (I), (IV) and (V) under UV+NIR light irradiation.

Table 6-2 Properties of a c-Si solar cell module attached on nanocomposite film samples.

Material	Sample No.	Light	Film thickness (μm)	ΔI_{SC} (%)	$\Delta\eta$ (%)
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	UV + NIR	9	2.07	2.17
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	UV + NIR	9	3.10	3.19
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(III)	UV + NIR	9	1.40	1.81
$YVO_4:Bi^{3+}$	(IV)	UV + NIR	9	−1.24	−1.37
YVO_4	(V)	UV + NIR	9	−1.17	−1.32
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(I)	AM1.5G	9	−1.25	−1.00
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	AM1.5G	9	−0.95	−0.76
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(III)	AM1.5G	9	−2.01	−1.80
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	UV + NIR	4	0.10	0.28
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	UV + NIR	2	−0.79	−0.78
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	AM1.5G	4	−1.43	−1.66
$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$	(II)	AM1.5G	2	−1.47	−1.80

6.3.2 ナノ粒子の Bi^{3+}含有量の違いによる太陽電池特性比較

Bi^{3+}含有量が異なる $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(I)–(III)が分散したナノコンポジット膜試料(膜厚 9 μm)を c-Si 太陽電池モジュールに接着して、太陽電池特性を測定した。UV + NIR 光および疑似太陽光を照射して測定した I–V 曲線を Fig. 6-5 に示す。いずれも V_{OC} は一定であった。一方、I_{SC} およびηには変化が見られた。ΔI_{SC} および$\Delta\eta$を Table 6-2 に示す。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の蛍光量子効率 *QE* および Bi^{3+}含有量に対する$\Delta\eta$の変化を Fig. 6-6 に示す。測定に用いた照射光に関わらず、ΔI_{SC} および$\Delta\eta$は *QE* が最大の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)を用いた場合に最も高くなった。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の *QE* の増大にともないΔI_{SC} および$\Delta\eta$が増大する傾向が見られた。Bi^{3+}含有量が最大であるナノ粒子(III)は、最も広い範囲の近紫外光を波長変換できるが、ΔI_{SC} および$\Delta\eta$は最小であった。したがって、波長変換可能な波長域の広さよりも、*QE* の大きさが光電流を変化させる決定的な要因といえる。ΔI_{SC} および$\Delta\eta$は、UV + NIR 光を用いた場合は正の値として得られた。しかし、疑似太陽光を用いた場合のこれらの値は負であった。これは、膜試料の可視域の透過率が基板よりも低く、疑似太陽光が含有する近紫外光量が少なく、かつ *QE* が不十分であるためと推察される。つまり、透過率の低下に起因した太陽電池セルへの可視光の入射量の損失を、波長変換効果による利得が上回らなかったためと考えられる。Fig. 6-6 に示した *QE* に対する$\Delta\eta$の変化を一次近似して直線を外挿すると、疑似太陽光の照射下では、*QE* が 30.8%以上であると正の値の$\Delta\eta$が見積もられる。したがって、波長変換効果により太陽電池特性の向上を達成するには、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の *QE* の改善が有効である。

6.3.3 膜厚による太陽電池特性比較

膜厚が 2、4、9 μm の $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子(II)が分散したナノコンポジット膜試料を c-Si 太陽電池モジュールに接着して、太陽電池特性を測定した。UV + NIR 光および疑似太陽光を照射して測定した I–V 曲線を Fig. 6-7 に示す。いずれの膜試料を用いても、V_{OC} は一定であったのに対し、I_{SC} およびηには変化が見られた。ΔI_{SC} および$\Delta\eta$を Table 6-2 に示す。また、膜厚に対する$\Delta\eta$の変化を Fig. 6-8 に示す。膜厚の増大にともない、ΔI_{SC} および$\Delta\eta$が増大した。第 3 章で Fig. 3-19 に示したように、膜厚が大きいほど膜試料の蛍光強度は増大した。つまり、波長変換効果による利得の増大がΔI_{SC} および$\Delta\eta$の変化に現れたといえる。Fig. 6-8 に示した膜厚に対する$\Delta\eta$の変化について一次近似して直線を外挿すると、疑似太陽光の照射下では、膜厚が 14 μm 以上であると正の値の$\Delta\eta$が見積もられる。そこで、第 3 章の方法で膜厚が 14 μm 以上の膜試料の作製を試みたが、剥離やクラックが生じたために疑似太陽光照射下での$\Delta\eta$を正にできなかった。

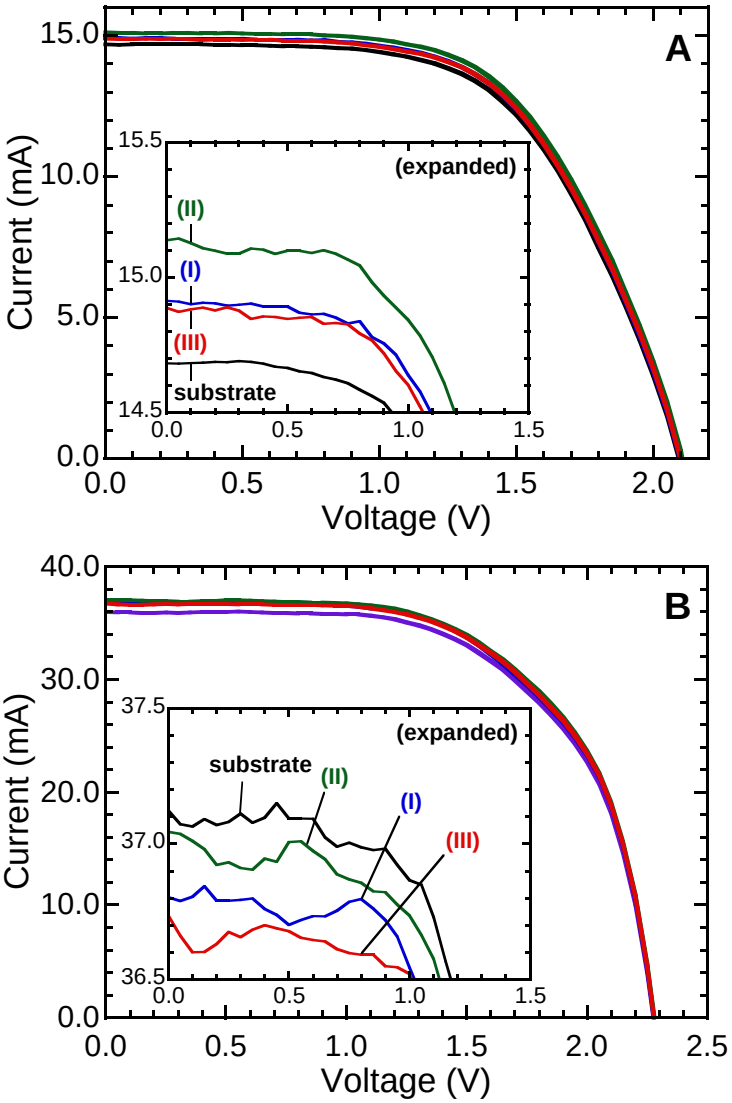


Fig. 6-5 I–V curves of a c-Si solar cell module attached on a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (I)–(III) under (A) UV+NIR light and (B) simulated solar light irradiation.

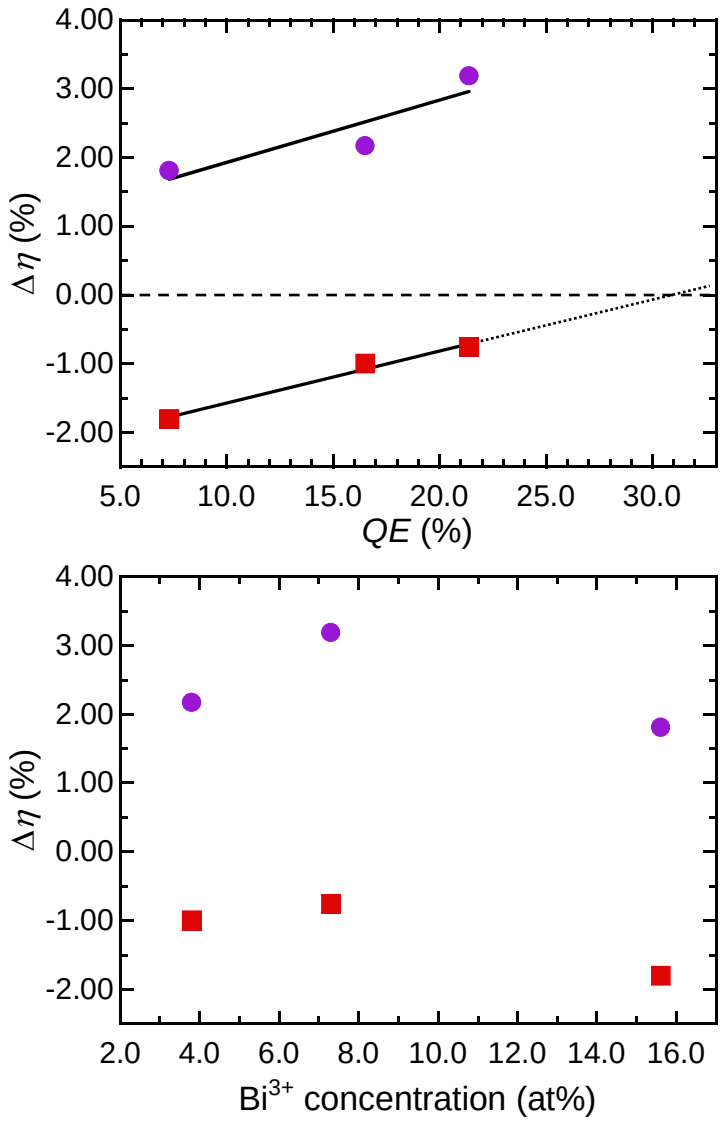


Fig. 6-6 Changes in $\Delta\eta$ for *QE* and Bi^{3+} concentration of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticles (I)–(III) using nanocomposite film samples. Purple circles: under UV+NIR light irradiation; red squares: under simulated solar light irradiation.

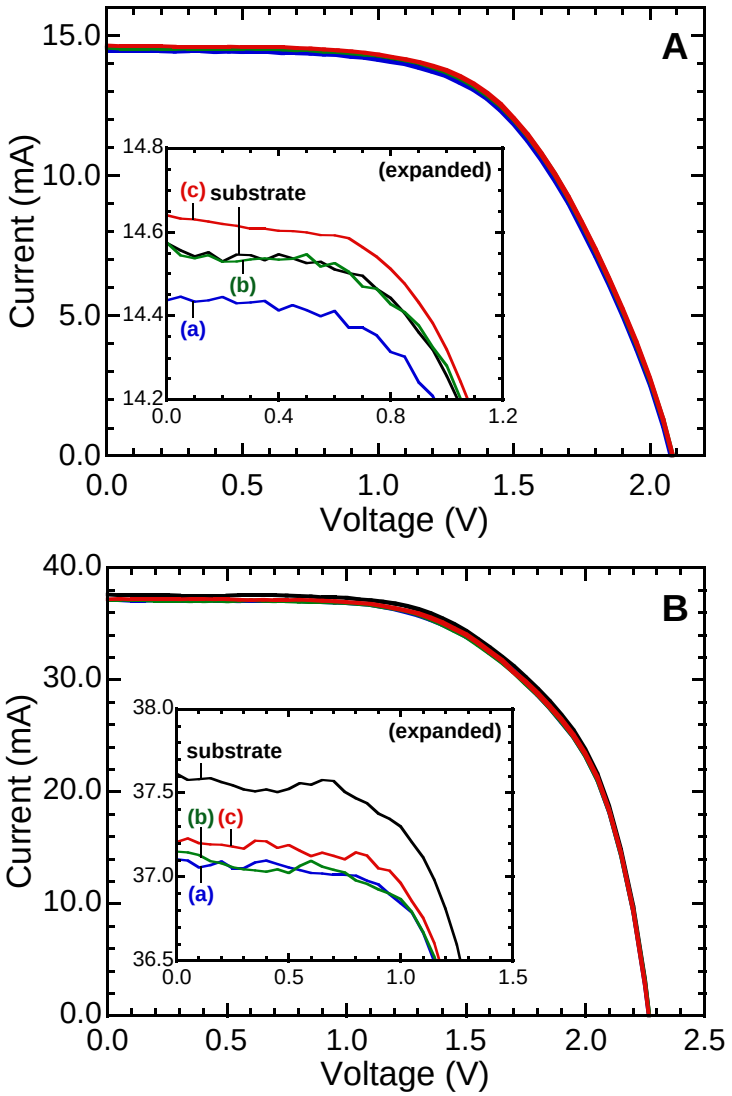


Fig. 6-7 I–V curves of a c-Si solar cell module attached on a soda-lime glass substrate and nanocomposite film samples containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ nanoparticles (II), measured under (A) UV+NIR light and (B) simulated solar light irradiation. Film thicknesses are (a) 2, (b) 4, and (c) 9 μm.

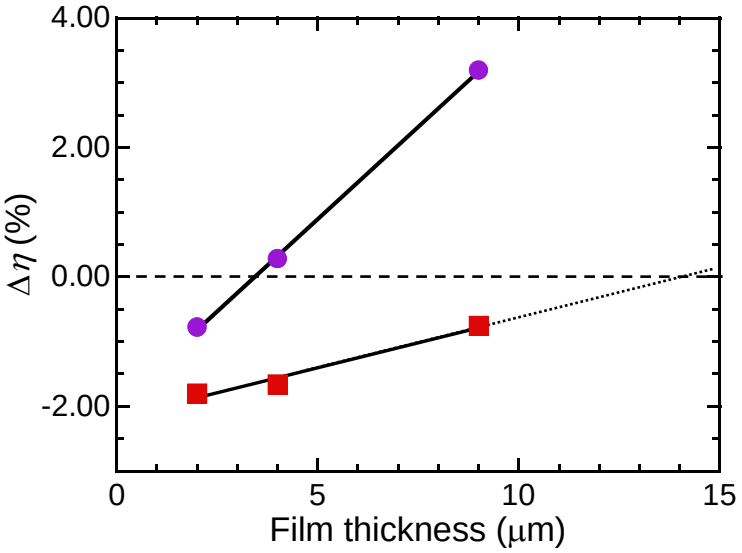


Fig. 6-8 Changes in Δη with film thickness of attached nanocomposite film samples containing YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticles (II). Purple circles: under UV+NIR light irradiation; red squares: under simulated solar light irradiation.

6.4 結言

YVO_4系ナノ粒子がポリウレタン樹脂に分散した波長変換膜試料をc-Si太陽電池に接着して、太陽電池特性を評価した。紫外光が強調され波長変換効果が現れやすいUV+NIR光を照射光に用いてI–V曲線を測定すると、波長変換効果によって光電流および光電変換効率が増大する結果が得られた。また、これらの値はYVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子の*QE*と相関性が認められた。最大の*QE*を示すYVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子(II)を用いたときにΔI_{SC}および$\Delta\eta$は最大となり、それぞれ3.10%および3.19%であった。一方、疑似太陽光を照射して測定を行ったところ、*QE*の増大によりΔI_{SC}および$\Delta\eta$が増大する傾向は同じであったが、これらの最大値はそれぞれ−0.95%および−0.76%であり負の値であった。ナノコンポジット膜の作製による可視域の透過率の低下が光電流低下の主因として推察される。ΔI_{SC}および$\Delta\eta$を正の値にするためには、*QE*を30.8%以上に改善する必要があると見積もられた。一方、膜厚の増大によってもΔI_{SC}および$\Delta\eta$の改善は見られた。膜厚が14 μm以上であればこれらの値が正になると見積もられたため、第3章の方法で膜厚が14 μm以上の膜試料の作製を試みた。しかし、剥離やクラックが生じて疑似太陽光照射下での$\Delta\eta$を正にできなかった。したがって、YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子の*QE*の改善について検討が必要である。さらに、反射防止構造を膜に作製して可視域の反射率を小さくすることで、より大きなΔI_{SC}および$\Delta\eta$が得られると考えられる。

第 6 章の参考文献

[6-1] C. K. Huang, Y. C. Chen, W. B. Hung, T. M. Chen, K. W. Sun, W. -L. Chang, “Enhanced Light Harvesting of Si Solar Cells via Luminescent Down-Shifting Using YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+} Nanophosphors”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**(7), 1507–1513(2013).

[6-2] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, “Enhancing the Performance of Solar Cells via Luminescent Down-Shifting of the Incident Spectrum: A Review”, *Sol. Energy Mater. Sol.*, **93**(8), 1182–1194(2009).

[6-3] 日本規格協会, “結晶系太陽電池モジュール出力測定方法”, JIS C 8914.

第 7 章 クエン酸イオンで修飾された $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体の焼成による蛍光量子効率および光安定性の改善の検討

7.1 緒言

7.1.1 水中で合成されたクエン酸イオン修飾 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体の問題点

これまでに利用してきた $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子は、水中で 85 °C の熟成によりクエン酸前駆体から結晶化し、さらに結晶性の向上と吸着したクエン酸イオンの除去のために 130 °C の水熱処理を施したものである。第 3 章の Table 3-6 で示したように、ナノ蛍光体の蛍光量子効率は最大で 21.4%であった。しかし、第 6 章において第 3 章で作製した波長変換膜試料の太陽電池への応用を検討したところ、疑似太陽光を光源としたときに光電変換効率を改善するには 30.8%以上の蛍光量子効率が必要と見積もられた。また、紫外光照射下では水熱処理後にも吸着しているクエン酸イオンにより V^{5+}が V^{4+}に光還元され蛍光強度の低下が観測された[7-1]。以上より、蛍光量子効率の改善およびクエン酸イオンの除去による光安定性の向上が課題として抽出された。そこで、焼成による蛍光特性の改善に着目した。

7.1.2 焼成による蛍光特性の改善

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の蛍光量子効率を改善するには、結晶性の向上および吸着水の除去が有効と考えられる。このナノ蛍光体は比較的低温で合成および熱処理されたものであり、より高い温度での焼成で結晶性の改善が期待できる。また、Eu^{3+}の基底準位と励起準位の間のエネルギー差は OH 基の伸縮振動のエネルギーの倍音に相当し、OH 基は励起した Eu^{3+}を非輻射的に失活させることが知られている[7-2–5]。したがって、ナノ蛍光体表面の吸着水を焼成により除去することで蛍光量子効率を改善できると考えられる。また、有機物のクエン酸イオンは高温で熱分解する。焼成でクエン酸イオンを除去することで光安定性の改善が期待できる。

7.1.3 研究目的

本章では、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を 200–600 °C で焼成し、蛍光強量子効率および光安定性の改善を検討した。蛍光スペクトルや光安定性の変化について、蛍光寿命、元素組成比、結晶性、副生成物、表面欠陥、FT-IR スペクトルによる水およびクエン酸イオンの吸着量の変化などから多角的に考察した。

また、第 5 章で作製したシリコーン変性アクリル樹脂と複合化したナノコンポジット膜試料を焼成し、透過スペクトルおよび蛍光スペクトルの変化を測定した。この樹脂は熱的に安

定な無機部位であるシロキサン結合を有するため、焼成後にはシリカとして残留する。ナノコンポジット膜試料の透光性および蛍光特性への焼成の影響について評価した。

7.2 実験方法

7.2.1 ナノ蛍光体粉末試料およびナノコンポジット膜試料の焼成

本章で用いた $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子水分散ペーストは、第 4 章および第 5 章で使用したものと同一である。これを 30 ºC で 24 h 乾燥させて粉末を得た。さらにアルミナボートへ充填し、管状炉内に設置して 200–600 ºC で 2 h 焼成した。昇温速度は 10 ºC min^{-1} とし、焼成中には空気を 300 mL min^{-1} で流した。

ナノコンポジット膜試料は第 5 章で 5 min 堆積させて作製したものを用いた。膜試料をアルミナボート上に乗せて管状炉内に設置し、空気を流して 300 ºC で 2 h 焼成した。昇温速度および空気流量の条件は粉末試料と同様である。なお、本章では SEM 像から膜厚を求めた。

7.2.2 測定および解析方法

7.2.2.1 蛍光寿命の測定

粉末試料の蛍光寿命を専用の蛍光分析機器(FluoroCube, 堀場製作所)で測定した。励起光には Xe ランプの 365 nm の波長を利用し、620 nm の蛍光減衰曲線を測定した。蛍光寿命の解析は一成分を仮定し、発光強度の変化を次式で近似して行った。

$$I = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{7-1}$$

ここでτは蛍光寿命、I は時間 t における発光強度、I_0 は初期発光強度である。

7.2.2.2 蛍光強度の温度依存性の評価と解析

高温で粉末試料の蛍光強度を測定する場合、専用の高温測定用ユニット(HPVC-503, 日本分光)を蛍光分光光度計に取り付けた。検出器側のシャッターを開いておき、25 ºC から 150 ºC まで昇温した。光退色の影響を極力防ぐため、所定の温度に達したときのみ励起光側のシャッターを開いて蛍光強度を記録した。励起波長および発光波長はそれぞれ 365.0 nm および 619.5 nm に固定し、それ以外の測定条件は Table 2-7 と同じである。

蛍光強度の温度依存性に関する Arrhenius プロットから、温度消光の見かけの活性化エネルギーE_aを次式で近似して見積もった[7-6–8]。

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right)=-\frac{E_a}{k_B T}+C \tag{7-2}$$

ここで、I_0 は測定を開始する 25 °C における蛍光強度、I_T は測定温度 T (K)における蛍光強度、k_B は Boltzmann 定数、C は定数である。

7.2.2.3 電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの測定

ESR 測定装置(ELEXSYS E500, Bruker)で、粉末試料の ESR スペクトルを室温で測定した。石英試料管に試料粉末を充填し、検体とした。測定のためのマイクロ波は X-band (9.86 GHz, ~6.3 mW)を用い、変調周波数は 100 kHz とした。270–350 mT の範囲を掃引し、10 回積算して ESR スペクトルを得た。

7.3 結果および考察

7.3.1 ナノ蛍光体粉末試料の焼成

7.3.1.1 焼成による蛍光特性の変化

Fig. 7-1 に未焼成および焼成した YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}ナノ粒子粉末の PLE および PL スペクトルを示す。PLE スペクトルには、近紫外域においてバンド間遷移による吸収に起因するブロードなピークが見られた。260 nm 付近では O^{2-}→Eu^{3+}の電荷移動遷移によるピークが見られた[7-9]。また、可視域では Eu^{3+}の f–f 遷移によるシャープなピークが見られた[7-10]。PL スペクトルには、Eu^{3+}の $^5D_0$→^7F_J (J = 1, 2, 3, 4)遷移に帰属されるシャープなピークが観測された[7-10]。Bi^{3+}の 6s6p→$6s^2$ 遷移による発光は見られない。蛍光強度は 300 °C の焼成により最大となった。365.0 nm の励起光で測定した蛍光量子効率 QE は、300 °C の焼成により 21.4%から 22.8%へ増大した。しかし、焼成温度を 400 °C 以上にすると蛍光強度は低下した。次に、Fig. 7-2 に蛍光減衰曲線および算出された蛍光寿命 τを示す。τは焼成温度の増大に伴い減少した。

以降の節では、300 °C の焼成で蛍光強度が最大となり、また焼成温度が高いほど蛍光寿命が減少した原因について検討する。

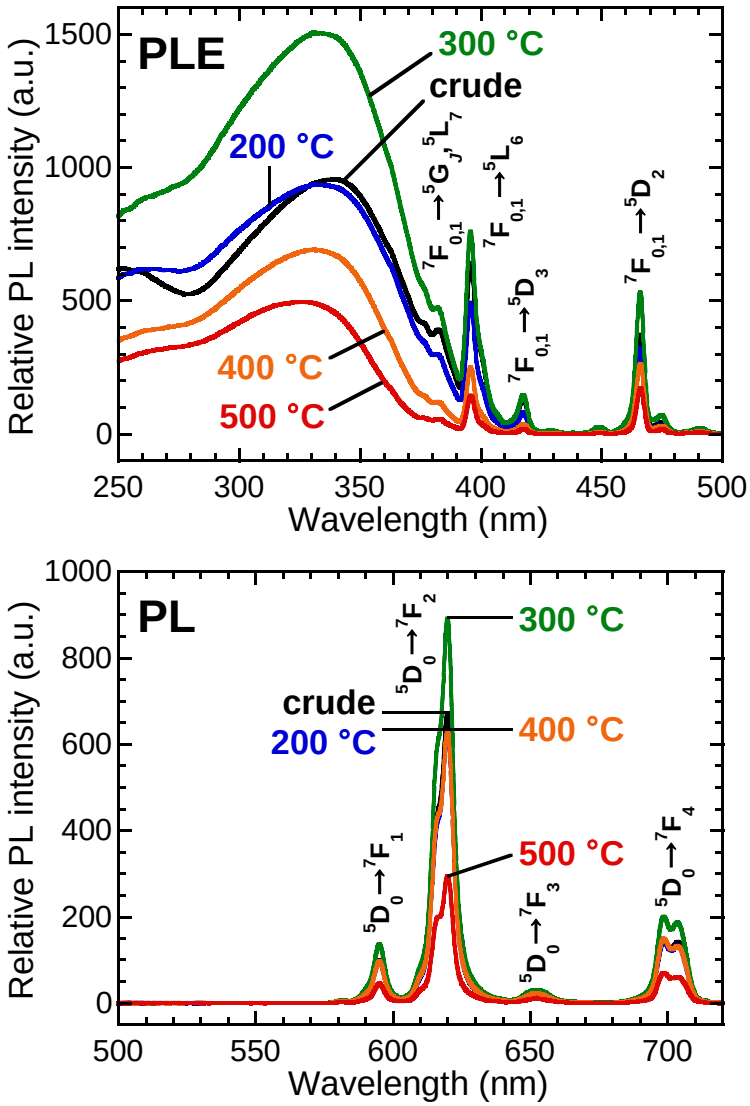


Fig. 7-1 PLE and PL spectra of crude and annealed nanophosphor powders. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

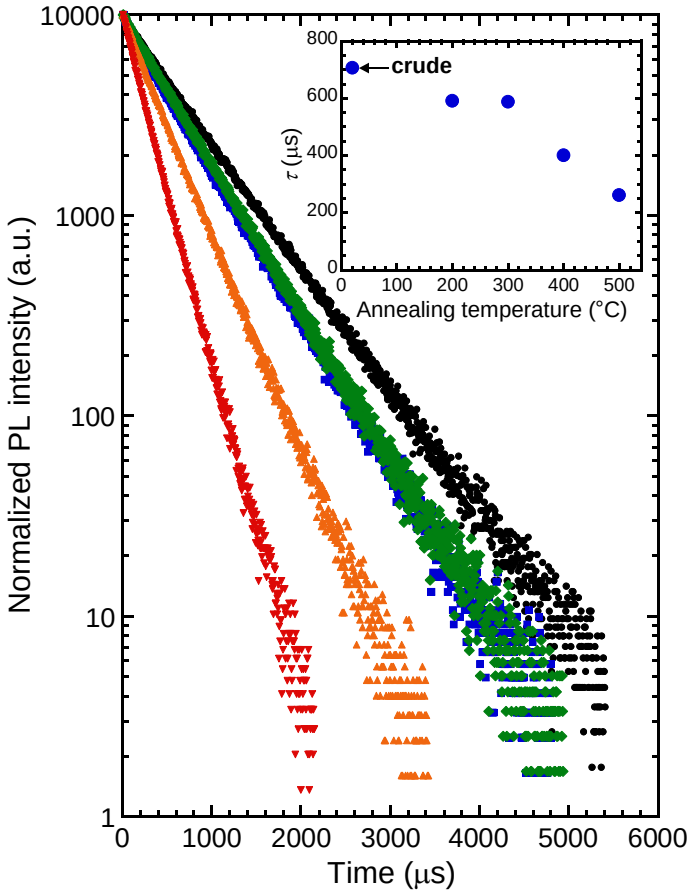


Fig. 7-2 PL decay curves of crude and annealed nanophosphor powders. Black circles: crude; blue squares: 200 °C; green diamonds: 300 °C; orange triangles: 400 °C; red inverted triangles: 500 °C. Inset shows the change in calculated τ with annealing temperature. λ_{ex} = 365 nm, λ_{em} = 620 nm.

7.3.1.2 焼成による組成・結晶性・粒子径への影響

XRF で測定したナノ蛍光体粉末の元素組成比を Fig. 7-3 に示す。ナノ蛍光体が含有する金属元素の仕込み比は、Y:Bi:Eu:V = 30.0:3.7:18.9:47.4 であった。実際の未焼成のナノ蛍光体粉末の組成比は Y:Bi:Eu:V = 31.5:4.0:19.9:44.5 であり、仕込み比とほぼ一致した。また、200–600 °C で焼成しても組成比の変動は実験誤差範囲内であった。

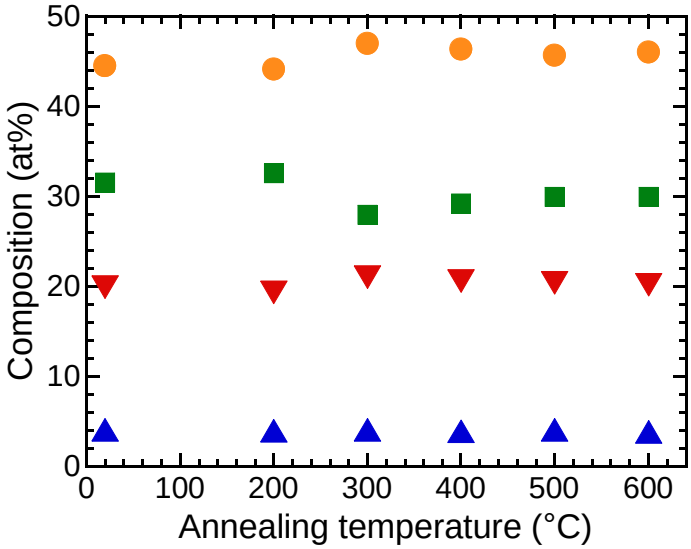


Fig. 7-3 Elemental compositions of crude and annealed nanophosphor powders. The crude sample is shown at 20 °C. Orange circles: V/M; green squares: Y/M; blue triangles: Bi/M; red inverted triangles: Eu/M; M = (V+Y+Bi+Eu).

Fig. 7-4 にナノ蛍光体粉末の XRD プロファイルを示す。Fig. 7-4(A)について、未焼成および 200–500 °C で焼成したナノ蛍光体粉末のピークは、すべて正方晶 YVO_4 に帰属できる。600 °C で焼成したナノ蛍光体粉末については、それらのピークに加えて~29°で弱いピークが見られた。YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}が焼成により相分離して副生成物が生成したと考えられる。Fig. 7-5 に示すように、単斜晶 $BiVO_4$ などのバナジン酸化合物や立方晶 Y_2O_3 などの酸化物の存在が示唆される。別の手法から副生成物を評価するため、Raman スペクトルを測定した。Fig. 7-6 に示すように、未焼成試料では正方晶 YVO_4 に帰属されるピークのみが観測された[7-11]。これと比較すると、500 °C 以上で焼成した場合に正方晶 YVO_4 ではないピークが見られた。XRD で検出できないほど微量の副生成物が生成したことがわかる。また、副生成物のピーク強度の増大より、高温ほど副生成物の含有量が増大している。

正方晶 YVO_4 の(200)面に帰属されるピークについて規格化し比較したプロファイルを Fig. 7-4(B)に示す。このピークから Scherrer 法により求めた結晶子径 d_{XRD} を Table 7-1 に示す。焼成前の結晶子径は 7.6 nm であった。焼成温度が 400 °C 以下では結晶子は成長しなかった。

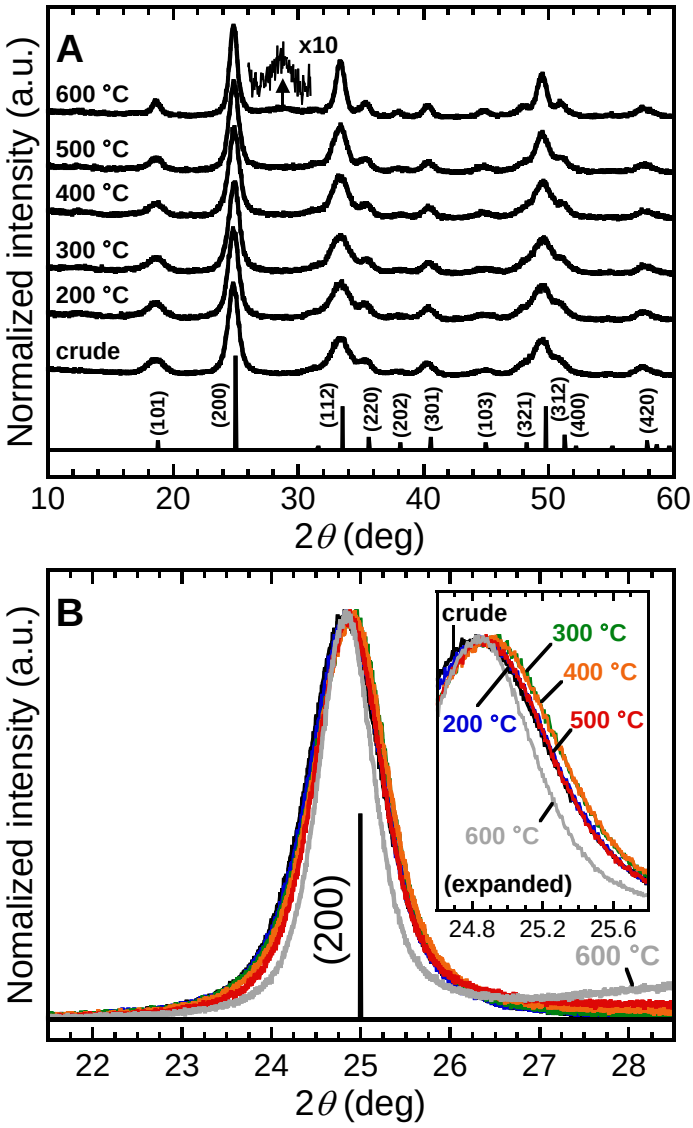


Fig. 7-4 XRD profiles of crude and annealed nanophosphor powders. (A) Whole profiles. (B) Normalized (200) peaks. The ICDD datum of tetragonal YVO_4 (No. 17-341) is also shown.

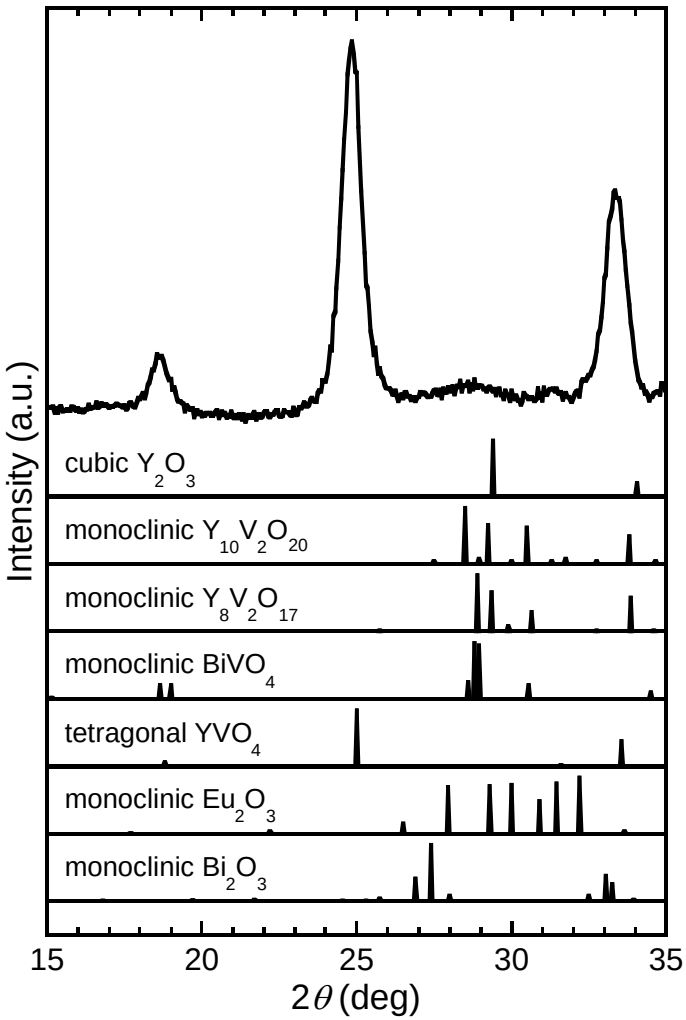


Fig. 7-5 XRD profile of 600 °C annealed nanophosphor powder. ICDD data of tetragonal YVO_4 (No. 17-341), monoclinic $BiVO_4$ (No. 14-688), monoclinic $Y_8V_2O_{17}$ (No. 44-391), monoclinic $Y_{10}V_2O_{20}$ (No. 44-392), cubic Y_2O_3 (No. 43-661), monoclinic Bi_2O_3 (No. 41-1449), and monoclinic Eu_2O_3 (No. 34-72) are shown for comparison.

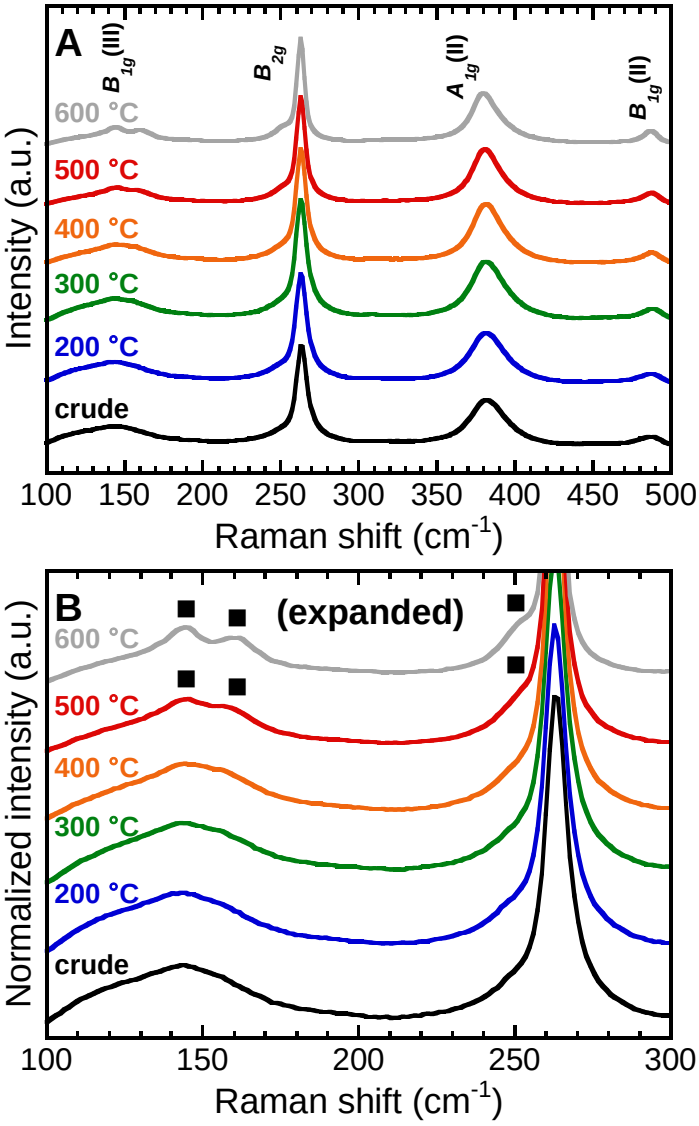


Fig. 7-6 (A) Whole and (B) expanded Raman spectra of crude and annealed nanophosphor powders. Black squares: possible byproducts formed by annealing.

Table 7-1 d_{XRD}, d_{BET}, and S_{BET} for crude and annealed nanophosphor powders.

	Crude	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
d_{XRD} (nm)	7.6	7.7	7.5	7.7	9.0	13
d_{BET} (nm)	7.6	7.1	8.9	12	21	39
S_{BET} (m^2 g^{-1})	164	177	140	101	61	32

Fig. 7-7 および Fig. 7-8 に示すように、SEM 像および TEM 像からは明確にナノ蛍光体の一次粒子を判断することが困難である。そこで、BET 法で求めた比表面積から一次粒子径を算出した。各試料の相対圧に対する N_2 ガス吸着量の変化および BET プロットを Fig. 7-9 に示す。また、BET 法で求めた比表面積 S_{BET} およびそれらの値から球形粒子を仮定して算出した一次粒子径 d_{BET} を Table 7-1 に示す。S_{BET} は焼成温度が高いほど減少した。未焼成のナノ蛍光体粉末の d_{BET} は 7.6 nm であり、d_{XRD} と一致した。焼成温度が高いほど d_{BET} と d_{XRD} との差が増大した。これは、単結晶ナノ粒子の合一がより進んだことを示唆している。

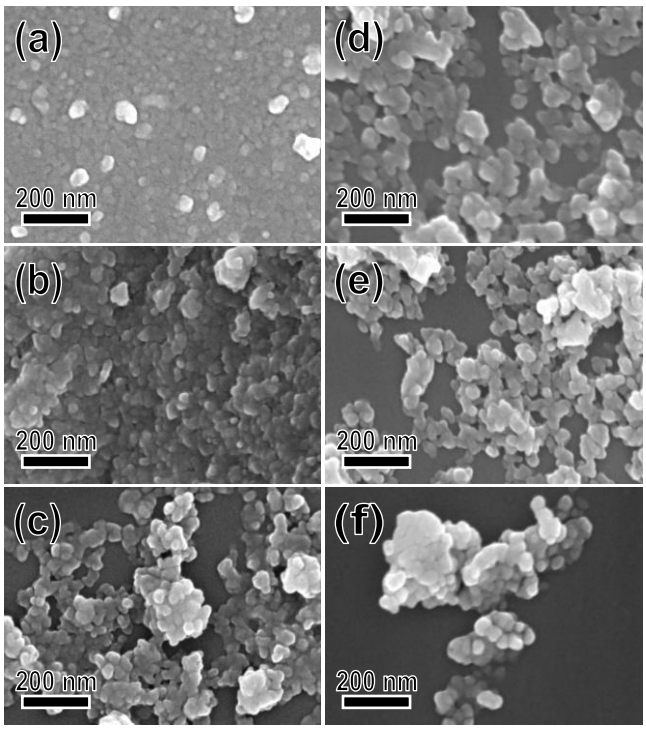


Fig. 7-7 SEM images of crude and annealed nanophosphor powders. (a): Crude; (b): 200 °C; (c): 300 °C; (d): 400 °C; (e): 500 °C; (f): 600 °C. The samples were pre-coated with osmium before SEM observation.

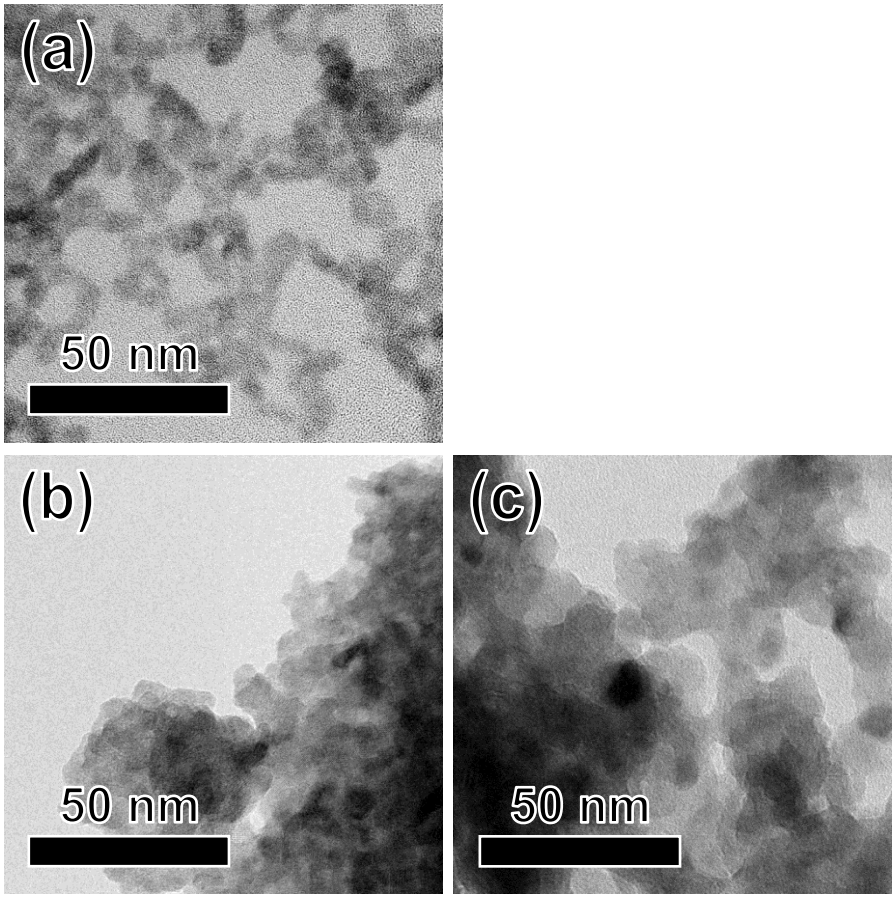


Fig. 7-8 TEM images of crude and annealed nanophosphor powders. (a): Crude; (b): 300 °C; (c): 500 °C.

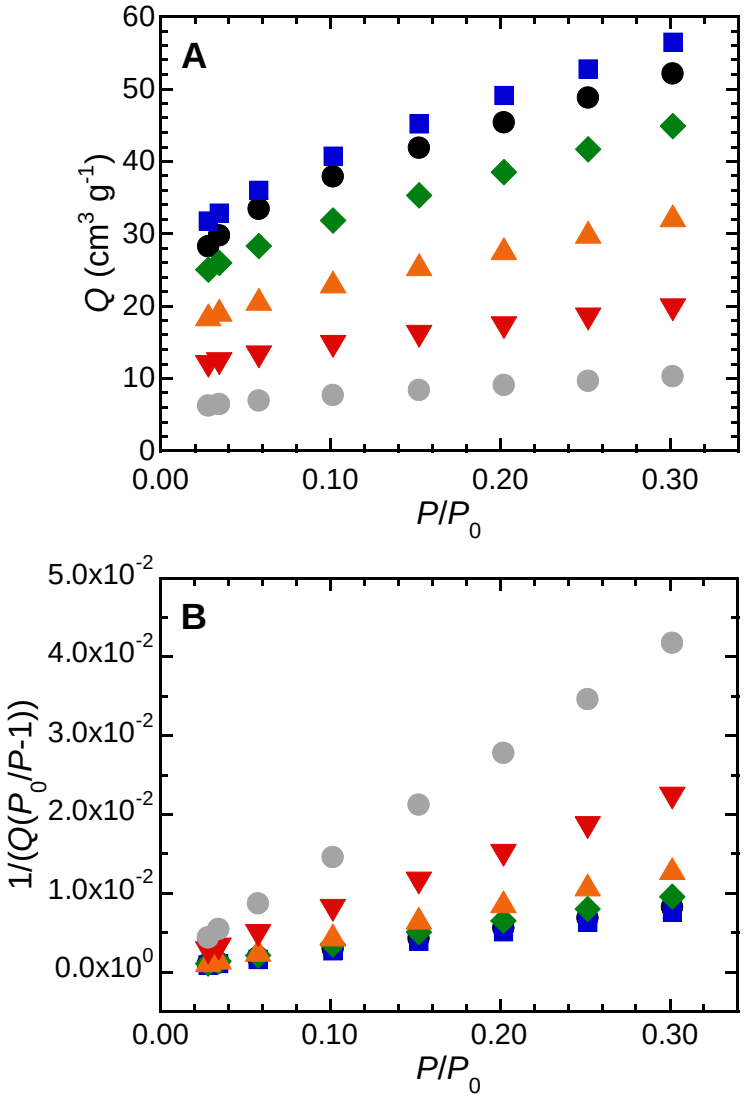


Fig. 7-9 (A) Changes in amount of adsorbed N_2 (Q) with relative pressure (P/P_0) and (B) BET plots for crude and annealed nanophosphor powders. Black circles: crude; blue squares: 200 °C; green diamonds: 300 °C; orange triangles: 400 °C; red inverted triangles: 500 °C; gray circles: 600 °C.

7.3.1.3 焼成による UV-vis 吸収特性の変化

Fig. 7-10 に示すように、ナノ蛍光体粉末の 365.0 nm の励起光に対する吸収率は焼成温度が高いほど増大した。Fig. 7-11 にナノ蛍光体粉末の規格化した吸収スペクトルを示す。近紫外域には $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンド間遷移によるブロードな吸収ピークが見られる。また、可視域には Eu^{3+}の f–f 遷移によるシャープなピークが見られる[7-10]。ブロードなピークの裾は可視域にまで広がり、その強度は焼成により増大した。この結果は、焼成により試料の色が白色から黄色へ変化したことと対応する。Fig. 7-1 の PLE スペクトルとの比較から、この可視域に広がったブロードな吸収は Eu^{3+}の発光に寄与しない。そのため、この吸収は焼成により生成した欠陥であるカラーセンターや副生成物に起因すると推察され、ナノ蛍光体の励起効率を低下させると考えられる。

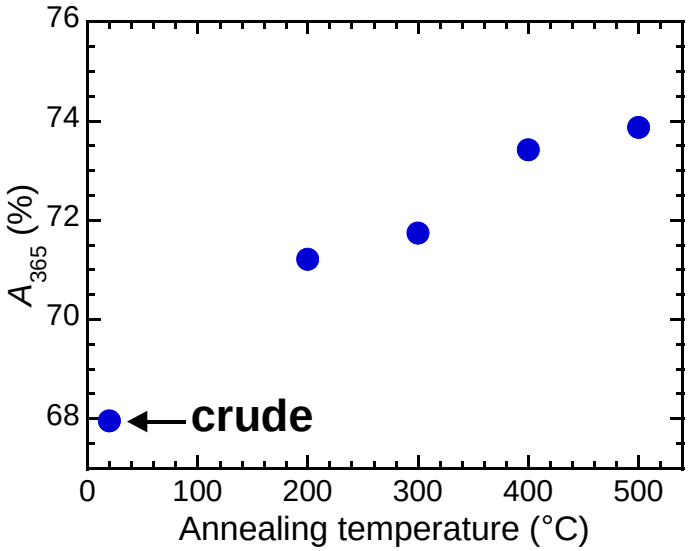


Fig. 7-10 Change in absorptivity at 365.0 nm (A_{365}) with annealing temperature.

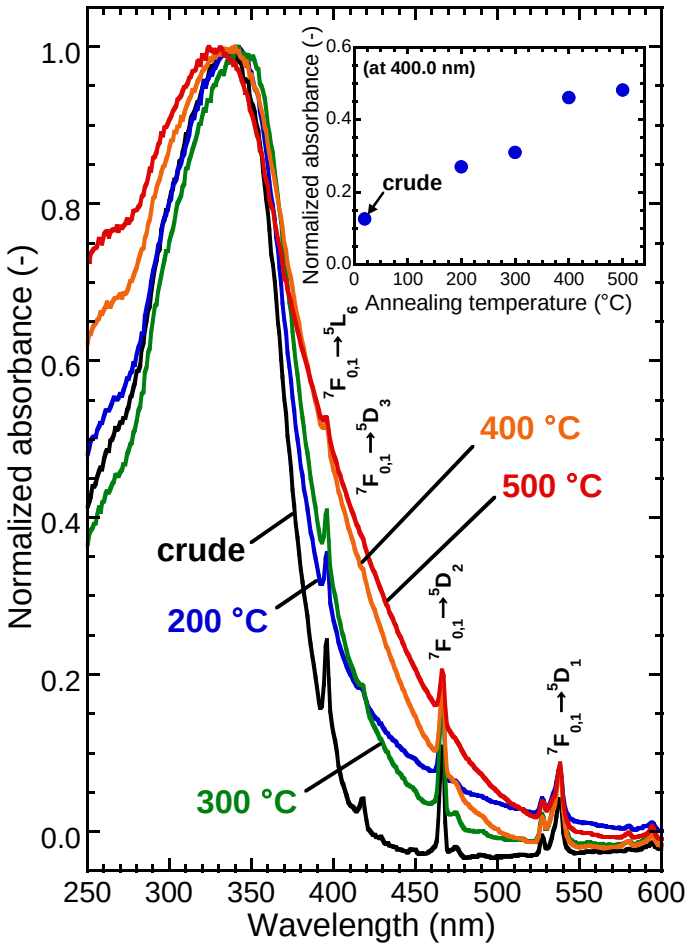


Fig. 7-11 Absorption spectra of crude and annealed nanophosphor powders. Inset shows change in the normalized absorbance at 400.0 nm with annealing temperature.

カラーセンターを評価するため、ESR スペクトルを測定した。Fig. 7-12 に示すように、未焼成の試料と 200 °C および 300 °C で焼成した試料については 351–352 mT (g = 2.00–2.01)に微弱なシングレットシグナルが観測された。これはカラーセンターである酸素欠陥にトラップされた 1 電子(F^+センター)に起因すると考えられる[7-12]。このシグナルは 400 °C 以上の焼成により消失した。これは、空気中の焼成により酸素欠陥が消滅したためと推察される。したがって、400 °C 以上の焼成で見られた可視域の吸収の増大は酸素欠陥が原因ではないと考えられる。

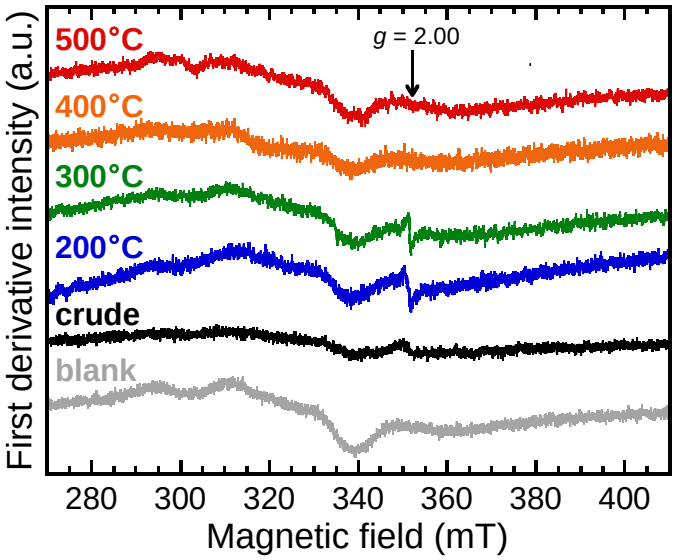


Fig. 7-12 ESR spectra of crude and annealed nanophosphor powders. The spectrum of a blank quartz sample tube is also shown.

酸素欠陥に加えて、焼成中に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$が相分離し生成した微量の副生成物が可視光を吸収した可能性がある。焼成温度が高いほど相分離が促進されて試料中の副生成物の含有量が増大することが、400 °C 以上の焼成で蛍光強度が低下する原因のひとつとして考えられる。

7.3.1.4 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の熱分解の評価

Fig. 7-13(A)に未焼成および焼成したナノ蛍光体粉末の FT-IR スペクトルを示す。また、吸収ピークの帰属を Table 7-2 に示す。スペクトルは V−O 結合の伸縮振動ν(VO)による~800 cm^{-1}の吸収ピーク(No. 7)で規格化されている。

1800–1200 cm^{-1}の範囲について拡大したスペクトルを Fig. 7-13(B)に示す。この範囲では主にナノ蛍光体に吸着したクエン酸イオンの構造に起因するピークが現れるため、クエン酸イオンの状態を評価できる。ナノ蛍光体粉末を焼成すると、スペクトルに変化が見られた。詳細な分析を行うため、Fig. 7-14 に示すように、5 つのピーク(Nos. 2–6)を仮定してピーク分離を行った。ここで、No. 2 は H_2O の変角振動δ(OH)、No. 3 は架橋型カルボキシレート基の非対称伸縮振動$\nu_{as1}(COO^-)$、No. 4 はキレート型カルボキシレート基の非対称伸縮振動$\nu_{as2}(COO^-)$、No. 5 はカルボキシレート基の対称伸縮振動$\nu_s(COO^-)$、そして No.6 は C−O 結合の伸縮振動

ν(CO)にそれぞれ帰属されるピークである。分離した No. n のピークの面積を A_n と定義する。焼成温度が高いほど No. 2 のピークが減少しており、吸着水の除去が示唆される。したがって、励起した Eu^{3+}を失活させる吸着水の除去が蛍光強度の増大の原因として考えられる[7-2–5]。YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}に吸着しているクエン酸イオン量の相対的な変化を評価するため、各試料のν(VO)のピーク面積(A_7)に対するクエン酸イオンに起因するピークの面積の和(A_3+A_4+A_5+A_6)の比を算出して Fig. 7-15 に示す。この比は焼成温度の上昇に伴い減少した。クエン酸は~190 °C 以上で分解することが知られている[7-19]。焼成は 200 °C 以上で行ったためクエン酸イオンは熱分解し、また高温ほど分解が促進されたと考えられる。各焼成温度の$\nu_{as2}(COO^-)$のピーク面積 A_4 に対する$\nu_{as1}(COO^-)$のピーク面積 A_3 の比も Fig. 7-15 に示した。焼成温度が高いほど A_3 が優先して減少した。これは、焼成によって架橋型のクエン酸イオンがキレート型のものよりも優先して分解したことを示唆する。

Table 7-2 Peak assignments for the FT-IR spectra of crude and annealed nanophosphor powders.

No.	Peak position (cm^{-1})					Assignment	Ref.
	Crude	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C		
1	3395	3402	3385	3384	3403	ν(OH)	[7-13]
2	1626	1627	1628	1628	1625	δ(OH) of H_2O	[7-14]
3	1571	1569				$\nu_{as1}(COO^-)$	[7-14–17]
4	1499	1499	1498	1497	1497	$\nu_{as2}(COO^-)$	[7-16]
5	1380	1380	1360	1366	1373	$\nu_s(COO^-)$	[7-17]
6	1255	1257				ν(CO)	[7-18]
7	792	795	793	794	797	ν(VO)	[7-18]

ν = stretching; δ = deformation; as = asymmetric; s = symmetric.

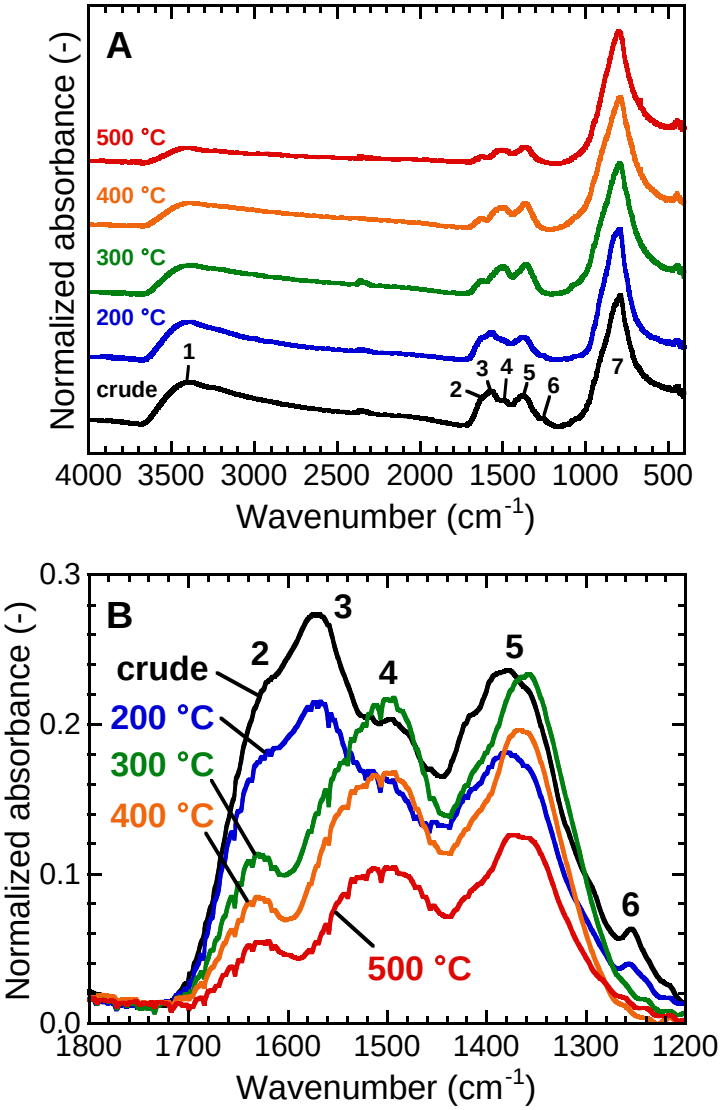


Fig. 7-13 FT-IR spectra of crude and annealed nanophosphor powders. (A): Whole spectra; (B): expansion of the adsorbed citrate spectral region.

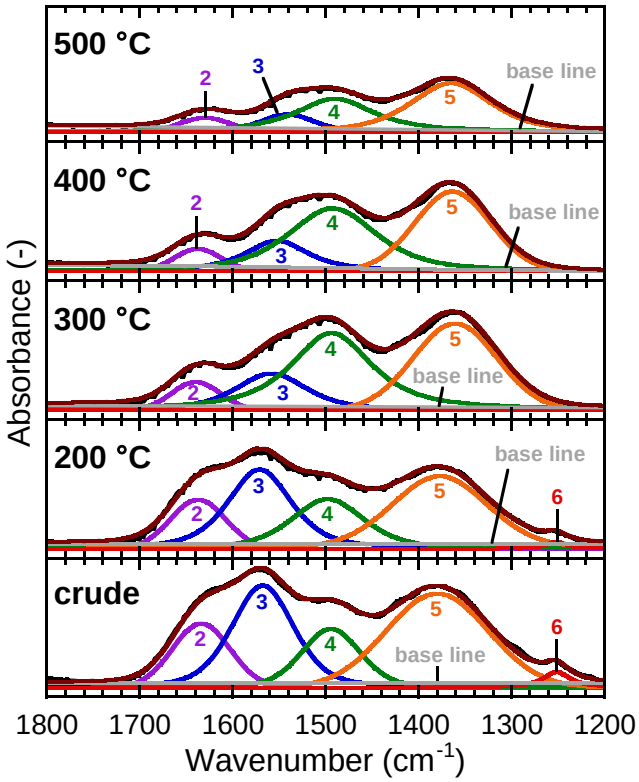


Fig. 7-14 FT-IR spectral decomposition for crude and annealed nanophosphor powders. Black line: raw spectrum; brown line: sum of the separated peaks (Nos. 2–6); gray line: base line.

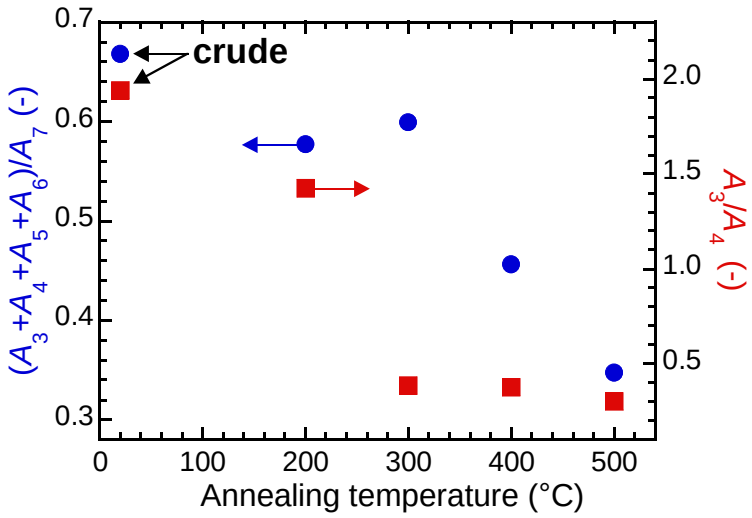


Fig. 7-15 Change in $(A_3+A_4+A_5+A_6)/A_7$ (blue circles) and A_3/A_4 (red squares) with annealing temperature.

7.3.1.5 蛍光強度の温度依存性解析による表面欠陥生成の考察

表面修飾剤の熱分解により、消光サイトとなるナノ蛍光体の表面欠陥の生成が予想される。この欠陥としては、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$最表面の三価金属カチオンに生じたダングリングボンドが考えられる。Fig. 7-16(A)に焼成したナノ蛍光体粉末の蛍光強度の測定温度依存性を示す。全ての試料において同様の温度消光が見られた。この結果を用いて、Fig. 7-16(B)に示したArrhenius プロットより温度消光の見かけの活性化エネルギーE_aを求め、Table 7-3 に示す。E_aは 400 °C 以上の焼成により減少した。高温ほどクエン酸イオンの熱分解が促進し、それに伴い非輻射遷移確率を増大させる表面欠陥が多く生成したためと推察される。これは、先述の 400 °C 以上の焼成で蛍光強度が低下した原因のひとつであると考えられる。

Table 7-3 Estimated E_a of thermal quenching for nanophosphor powders annealed at 200–500 °C.

	Annealing temperature (°C)			
	200	300	400	500
E_a (eV)	0.23	0.24	0.19	0.19

7.3.1.6 焼成による光安定性の変化

光安定性を評価するため、365.0 nm の近紫外光を 3 h 照射したときの、Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移による 619.5 nm の蛍光強度の経時変化を測定した。未焼成および 300 °C で焼成したナノ蛍光体粉末の蛍光強度変化を Fig. 7-17 に示す。どちらの試料にも蛍光強度の低下が見られた。これは、クエン酸イオンにより $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$の V^{5+}が V^{4+}に光還元され、それに伴い酸素欠陥が生じたためと考えられる[7-1]。未焼成試料の 3 h 後の蛍光強度は初期値に対して 53.7%であった。一方、300 °C で焼成した試料は 67.3%であった。焼成によって光還元能をもつクエン酸イオンが分解したためにナノ蛍光体の光安定性が改善したと考えられる。

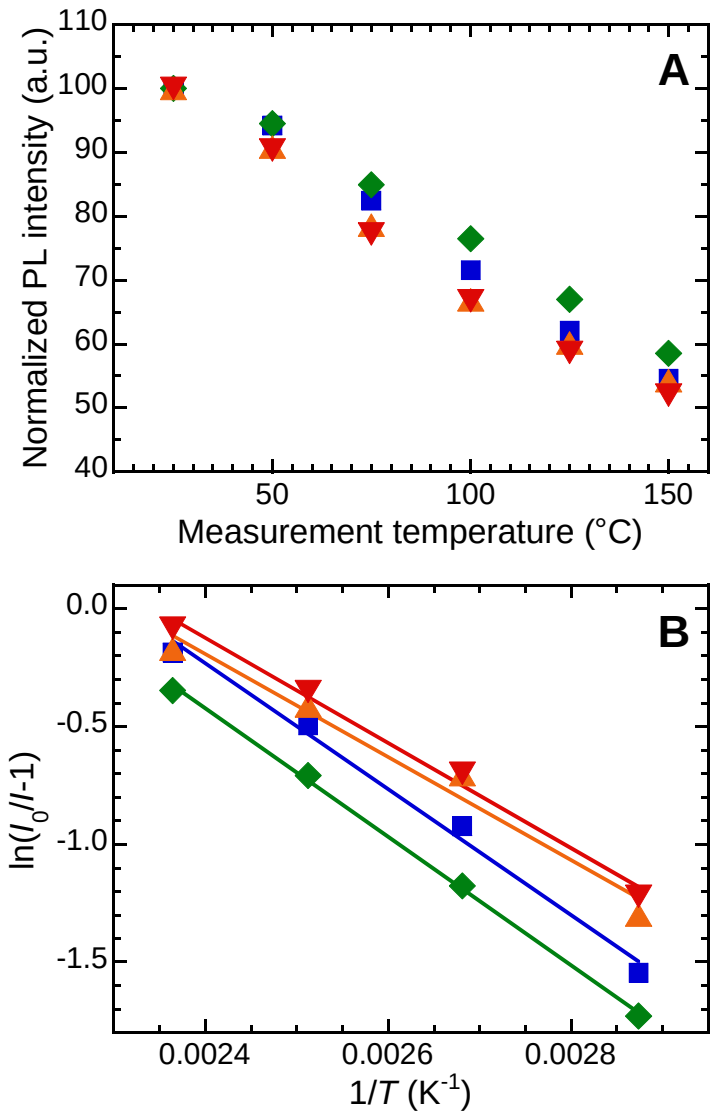


Fig. 7-16 (A) Temperature dependences of PL intensity and (B) Arrhenius plots of annealed nanophosphor powders. Blue squares: 200 °C; green diamonds: 300 °C; orange triangles: 400 °C; red inverted triangles: 500 °C.

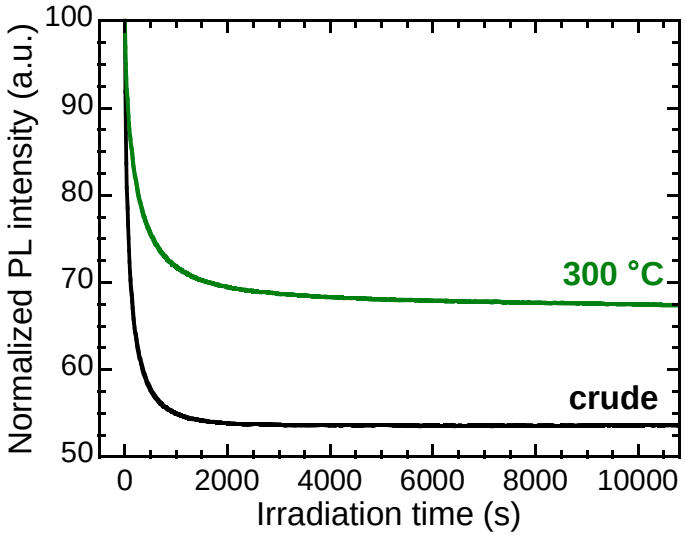


Fig. 7-17 Changes in PL intensity of crude and 300 °C annealed nanophosphor powders, during near-UV light excitation for 3 h. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

7.3.2 ナノ蛍光体/シリコーン変性アクリル樹脂ナノコンポジット膜試料の焼成

7.3.2.1 焼成による膜形態の変化の観察

Fig. 7-18 に未焼成および 300 °C で焼成したナノコンポジット膜試料の光学顕微鏡像を示す。焼成による変化は見られなかった。より微細な構造変化を評価するため、Fig. 7-19 に SEM 像を示す。膜表面を観察すると、焼成前に見られた明るいナノ粒子が焼成後には消失した。この粒子は、第 5 章の 5.3.3 で述べたように樹脂ナノ粒子である。焼成によって樹脂が熱分解し、無機物であるナノ蛍光体が残留したと考えられる。膜の断面を観察すると、焼成前に 4.58 μm であった厚さが焼成後には 1.56 μm に減少した。これは焼成により樹脂やクエン酸イオンが熱分解し、膜が収縮したためと考えられる。

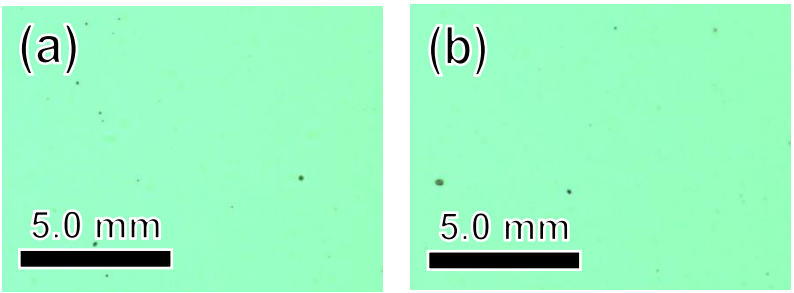


Fig. 7-18 Optical microscope images of (a) crude and (b) 300 °C annealed nanocomposite film samples.

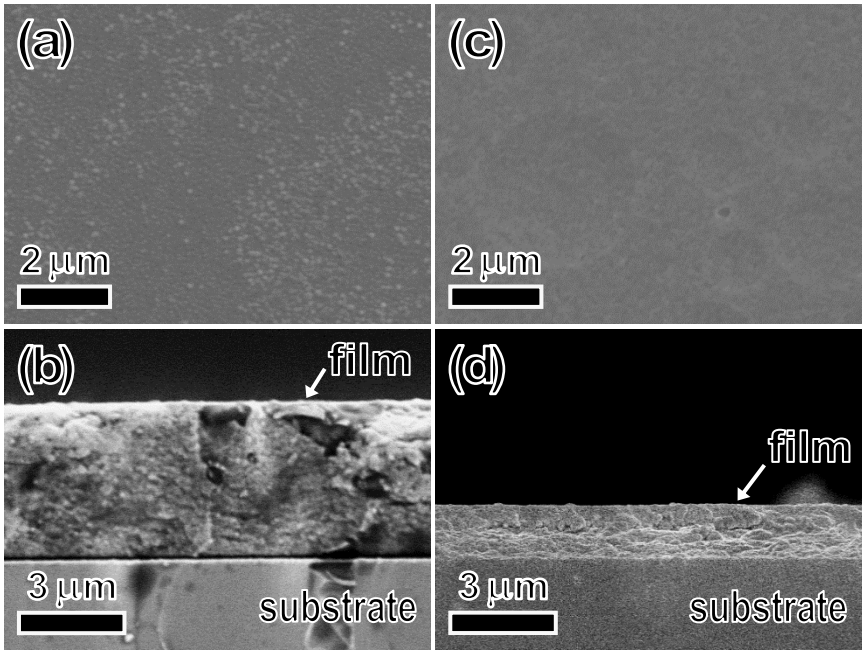


Fig. 7-19 SEM images of (a, b) crude and (c, d) 300 °C annealed nanocomposite film samples. (a, c): Film surfaces; (b, d): cross sections.

7.3.2.2 FT-IR スペクトルによる表面吸着種の熱分解の評価

Fig. 7-20(A)に未焼成および 300 °C で焼成したナノコンポジット膜の FT-IR スペクトルを示す。スペクトルは $YVO_4:Bi^{3+}:Eu^{3+}$のν(VO)に帰属される~800 cm^{-1} のピーク(No. 9)で規格化されている。また、吸収ピークの帰属を Table 7-4 に示す。第 5 章の 5.3.2 でも述べたように、焼成前のナノコンポジット膜のスペクトルに見られた 3100–2800 cm^{-1} (No. 2)および 1732 cm^{-1} (No. 3)で見られたピークは、樹脂の構造に起因する C−H 結合の伸縮振動ν(CH)および C=O 結合の伸縮振動ν(C=O)にそれぞれ帰属される。これらのピークは焼成後に減少したが、これは樹脂の熱分解に起因すると考えられる。一方、1200–1000 cm^{-1} (No. 8)で見られたピークは Si-O 結合の伸縮振動ν(SiO)に帰属されるため、シリカが残留していることがわかる。また、1571 cm^{-1} (No. 5)および 1389 cm^{-1} (No. 6)で見られたピークは、ナノ蛍光体に吸着したクエン酸イオンに起因するカルボキシレート基の非対称伸縮振動$\nu_{as}(COO^-)$および対称伸縮振動$\nu_s(COO^-)$にそれぞれ帰属される。Fig. 7-20(B)で、これらのピークについて焼成前後で比較した。焼成によりカルボキシレート基のピークが減少したことから、クエン酸イオンの熱分解が示唆される。また、同条件で焼成したナノ蛍光体粉末と比較すると、ナノコンポジット膜ではクエン酸イオンの熱分解量が多い。膜と粉末の試料形態の違いや、樹脂ナノ粒子と複合化したことなどに原因があると考えられる。

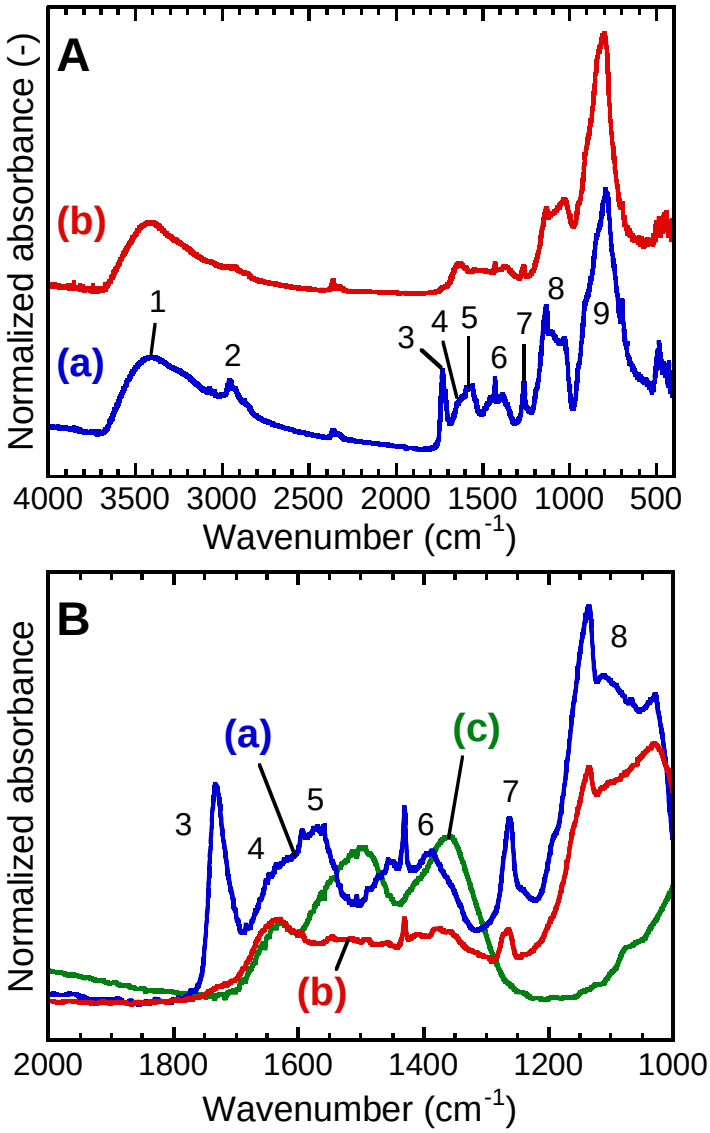


Fig. 7-20 (A) Whole and (B) expanded FT-IR spectra of (a) crude and (b) 300 °C annealed nanocomposite films. (c) 300 °C annealed nanophosphor powder is also shown in (B).

Table 7-4 Peak assignments for the FT-IR spectra of crude and 300 °C annealed nanocomposite films.

No.	Peak position (cm^{-1})		Assignment	Ref.
	Crude	Annealed		
1	3410	3414	ν(OH)	[7-13]
2	3100–2800		ν(CH)	[7-13]
3	1732	1732	ν(C=O)	[7-13]
4	~1630	1634	δ(OH) of H_2O	[7-13]
5	1571	1547	$\nu_{as}(COO^-)$	[7-16]
6	1389	1378	$\nu_s(COO^-)$	[7-17]
7	1263	1267	ν(SiC)	[7-13]
8	1200–1000	1200–1000	ν(SiO)	[7-13]
9	790	801	ν(VO)	[7-18]

ν = stretching; δ = deformation; as = asymmetric; s =symmetric.

7.3.2.3 焼成による透過率の変化

Fig. 7-21 に未焼成および 300 °C で焼成したナノコンポジット膜試料の透過スペクトルを示す。焼成後の膜試料は可視域で約 70%以上の透過率を示した。しかし、未焼成の膜試料と比較すると全体的に透過率は低下した。Fig. 7-11 で示したように、300 °C の焼成ではナノ蛍光体粉末の 500 nm 以上の波長域の吸収はほとんど増大しなかった。一方、ナノコンポジット膜ではより広い波長域で透過率が低下した。これより、焼成で光散乱による損失が増大したと考えられる。SEM で観察できなかった微小なクラックや樹脂ナノ粒子の熱分解に伴い生成した空孔が焼成後の膜中に存在し、光散乱強度を増大させた可能性が考えられる。

7.3.2.4 焼成による蛍光特性の変化

Fig. 7-22 に未焼成および 300 °C で焼成したナノコンポジット膜試料の PLE および PL スペクトルを示す。PLE スペクトルには、近紫外域において $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$のバンド間遷移による吸収に起因するブロードなピークが見られた。PL スペクトルでは、Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 1, 2, 3, 4)遷移によるシャープなピークが観測された[7-10]。PLE スペクトルから蛍光強度を比較すると、340 nm より長波長側で励起したときの蛍光強度はほぼ一致している。一方、340 nm より短波長側を見ると、7.3.1.1 で示したナノ蛍光体粉末の結果とは異なり、300 °C での焼成により蛍光強度は低下した。この原因としては、励起光および蛍光の散乱強度が増大したこと

や、表面修飾剤であるクエン酸イオンが効率よく熱分解して、それに伴いナノ蛍光体の表面欠陥が増加したことなどが考えられる。

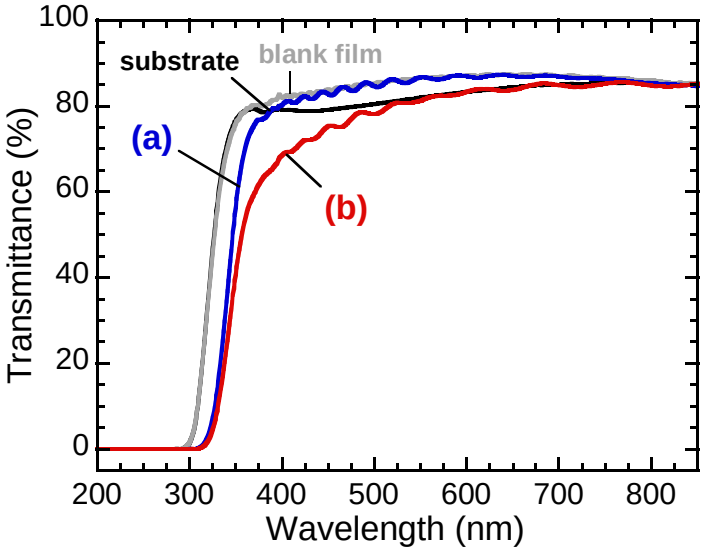


Fig. 7-21 Transmission spectra of (a) crude and (b) 300 °C annealed nanocomposite film samples. A bare ITO-coated glass substrate and blank silicone-modified acrylic resin film sample (3 μmt) are also shown.

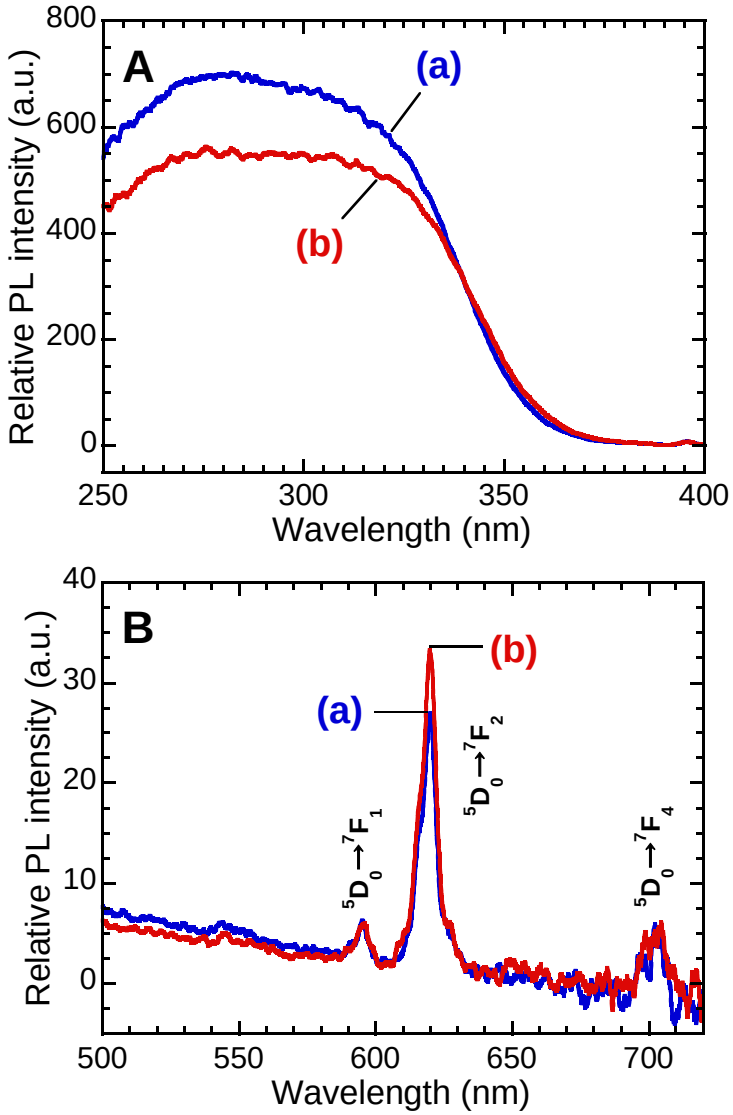


Fig. 7-22 (A) PLE and (B) PL spectra of (a) crude and (b) 300 °C annealed nanocomposite film. λ_{ex} = 365.0 nm, λ_{em} = 619.5 nm.

7.4 結言

クエン酸イオンで修飾された $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子粉末を 200–500 °C で焼成し、蛍光特性に与える影響を評価した。365.0 nm で励起したときの Eu^{3+}の f–f 遷移による 619.5 nm の蛍光強度は、300 °C で焼成したときに最大となった。300 °C で焼成すると蛍光量子効率は 21.4%から 22.8%に改善した。FT-IR スペクトルでは、焼成後に水およびクエン酸イオンの吸収ピークが減少した。焼成によるナノ蛍光体表面の吸着水およびクエン酸イオンの除去が示唆される。吸着水には Eu^{3+}の消光作用があるため、吸着水の除去による蛍光強度の改善が予想される。以上より、300 °C までの焼成で見られた蛍光強度の改善は、吸着水の除去によると考えられえる。連続的に 365.0 nm の励起光を照射すると、3 h 後の 300 °C で焼成した試料の蛍光強度は初期強度の 67.3%となった。この値は未焼成試料の 53.7% よりも高かった。近紫外光照射下でナノ蛍光体を光還元するクエン酸が熱分解性したために光安定性が改善したと考えられる。しかし、400 °C 以上の焼成では蛍光強度は低下した。焼成によってナノ蛍光体は白色から黄色へと変化した。これは、焼成で $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$から相分離して生成した副生成物が青色光を吸収したためと推察される。蛍光減衰曲線を測定すると、蛍光寿命は焼成により短くなった。蛍光強度の温度依存性から温度消光の見かけの活性化エネルギーを求めると、焼成温度が高いほど小さくなった。これらの結果より、ナノ蛍光体の非輻射遷移確率を増大させる表面欠陥の生成が示唆される。この欠陥は、ナノ蛍光体表面の三価の金属カチオンに配位したクエン酸イオンが熱分解して生じたダングリングボンドであると推察される。以上より、400 °C 以上の焼成で見られた蛍光強度の低下は、副生成物と表面欠陥の生成が原因として考えられる。

次に、第 5 章で作製したシリコーン変性アクリル樹脂を用いたナノコンポジット膜試料を 300 °C で焼成した。SEM 観察および FT-IR スペクトルから、樹脂の熱分解とシリカの残留が観測された。焼成によるクラックの生成は観察されなかった。また、ナノ蛍光体粉末に比較して、ナノコンポジット膜中のクエン酸イオンの熱分解が促進した。このような表面修飾剤の除去は表面欠陥の生成も促進させた可能性がある。焼成後の膜試料は可視域で約 70%以上の透過率を示したが、この透過率は未焼成の膜試料と比較すると低かった。焼成により SEM で観察できないような微小なクラックや空孔が生じ、光散乱強度が増大した可能性がある。ナノ蛍光体粉末とは異なり、300 °C でナノコンポジット膜を焼成すると蛍光強度が低下した。これは、焼成による光散乱損失の増大やナノ蛍光体の表面欠陥の増大が原因と推察される。

この章では焼成により 22.8%の蛍光量子効率が得られたが、第 6 章で必要とした 30.8%に及ばない。また、焼成後にも残留したクエン酸イオンが観測された。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で蛍光強度が低下するため、焼成によるこれ以上の蛍光特性の大きな改善は見込めないといえる。そのため、別の方法による蛍光特性の改善の検討が必要である。吸着水による励起した Eu^{3+}の失活を回避するには、水を利用せずナノ蛍光体を合成する方法が考えられる。水の代わりに重水を利用すると、OD 基は OH 基よりも小さな伸縮振動のエネルギーを有するため Eu^{3+}への消光作用が小さく、蛍光強度の低下の抑制に有効である[7-3,5]。しかし、重水は高価であることから反応場として利用するには不向きである。また、沸点が 100 ℃ で高沸点有機溶媒に比較して低く、結晶性の向上を目的とした高温での熟成が困難である。そのため、別の高沸点有機溶媒を利用したナノ蛍光体の合成が望ましい。また、光安定性の改善については、クエン酸イオンの代わりに光還元能を有さない表面修飾剤を利用する、あるいは無機材料のシェルを $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$上に成長させて表面を保護するなど、ナノ蛍光体の分散性を維持させつつ表面の化学状態を安定化させる方法の検討が必要といえる。

第 7 章の参考文献

[7-1] S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor”, *J. Electrochem. Soc.*, **157**(3), J74–J80(2010).

[7-2] C. De Mello Donegá, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves, G. Blasse, “Luminescence and Non-Radiative Processes in Lanthanide Squarate Hydrates”, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(11), 1727–1734(1996).

[7-3] A. Huignard, V. Buissette, A. -C. Franville, T. Gacoin, J. -P. Boilot, “Emission Processes in YVO_4:Eu Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, **107**(28), 6754–6759(2003).

[7-4] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J. -P. Boilot, “High Temperature Strategy for Oxide Nanoparticle Synthesis”, *ACS NANO*, **2**(12), 2505–2512(2008).

[7-5] M. Niraj Luwang, R. S. Ningthoujam, Jagannath, S. K. Srivastava, R. K. Vatsa, “Effects of Ce^{3+} Codoping and Annealing on Phase Transformation and Luminescence of Eu^{3+}-Doped YPO_4 Nanorods: D_2O Solvent Effect”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(8), 2759–2768(2010).

[7-6] S. Bhushan, M. V. Chukichev, “Temperature Dependent Studies of Cathodoluminescence of Green Band of ZnO Crystals”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**(4), 319–321(1988).

[7-7] R. -J. Xie, N. Hirosaki, N. Kimura, K. Sakuma, M. Mitomo, “2-Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes Using Oxynitride/Nitride Phosphors”, *Appl. Phys. Lett.*, **90**(19), 191101(2007).

[7-8] D. Geng, M. Shang, Y. Zhang, Z. Cheng, J. Lin, “Tunable and White-Light Emission from Single-Phase $Ca_2YF_4PO_4$:Eu^{2+},Mn^{2+} Phosphors for Application in W-LEDs”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**(16), 2947–2953(2013).

[7-9] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, “Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO_4:Eu^{3+} under UV and VUV Excitation”, *Mater. Res. Bull.*, **41**(11), 2147−2153(2006).

[7-10] K. Riwotzki, M. Haase, “Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO_4:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)”, *J. Phys. Chem. B*, **102**(50), 10129–10135(1998).

[7-11] L. Yang, G. Li, W. Hu, M. Zhao, L. Sun, J. Zheng, T. Yan, L. Li, “Control Over the Crystallinity and Defect Chemistry of YVO_4 Nanocrystals for Optimum Photocatalytic Property”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**(14), 2211–2220(2011).

[7-12] F. M. Nirwan, T. K. Gundu Rao, P. K. Gupta, R. B. Pode, “Studies of Defects in YVO_4:Pb^{2+},Eu^{3+} Red Phosphor Material”, *Phys. Status Solidi A*, **198**(2), 447–456(2003).

[7-13] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990, pp. 360, 361, 387, 388, 390, 429.

[7-14] R. Baggio, M. Perec, “Isolation and Characterization of a Polymeric Lanthanum Citrate”, *Inorg.*

Chem., **43**(22), 6965–6968(2004).

[7-15] M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, "pH-Specific Synthesis of a Dinuclear Vanadium(V)−Peroxo−Citrate Complex in Aqueous Solutions: pH-Dependent Linkage, Spectroscopic and Structural Correlations with Other Aqueous Vanadium(V)−Peroxo−Citrate and Non-Peroxo Species", *Inorg. Chem.*, **43**(9), 2895–2905(2004).

[7-16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coorination Compounds Part B*, 6th ed., Wiley, New Jersey, 1987, p. 64.

[7-17] E. T. Kefalas, P. Panagiotidis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, "Mononuclear Titanium(IV)−Citrate Complexes from Aqueous Solutions: pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)−Citrate Speciation", *Inorg. Chem.*, **44**(8), 2596–2605(2005).

[7-18] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. -P. Boilot, "Synthesis and Characterizations of YVO_4:Eu Colloids", *Chem. Mater.*, **14**(5), 2264–2269(2002).

[7-19] M. M. Barbooti, D. A. Al-Sammerrai, "Thermal Decomposition of Citric Acid", *Thermochim. Acta*, **98**, 119–126(1986).

第 8 章 結論および展望

8.1 本研究で得られた結論

本研究では、クエン酸前駆体を介して合成した $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を利用した無色透明なナノコンポジットを作製し、その諸特性を評価した。透光性の高いナノコンポジットを作製するため、親水性でナノ蛍光体が凝集せず、かつ近紫外域から近赤外域にかけて光を吸収しない 3 種の材料との複合化を検討した。さらに、太陽電池用波長変換膜への応用を検討するため、作製した膜試料を利用して波長変換効果が単結晶シリコン太陽電池の光電変換効率に与える影響を評価した。また、ナノ蛍光体を焼成して蛍光量子効率および光安定性の改善を検討した。

第 3 章では、まず始めに、YVO_4 ナノ粒子、$YVO_4:Bi^{3+}$ナノ粒子および $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の諸特性を評価した。いずれも正方晶が単相で得られ、Y^{3+}よりも大きな Bi^{3+}および Eu^{3+}の含有量が増大するに伴い格子面間隔が増大した。一次粒子は 10 nm 未満の単結晶であった。一方、水中では数個の一次粒子が凝集し、~20 nm の流体力学的粒子径で分散した。YVO_4 に Bi^{3+}をドープするとバンド構造の変化による吸収ピークのレッドシフトが観測された。さらに Eu^{3+}をドープすると、近紫外光照射下で f–f 遷移による赤色発光を示した。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子に対する Bi^{3+}のドープ濃度を変化させると、バンド間遷移に帰属できる励起ピークの位置および蛍光量子効率の変化が観測された。次に、これらのナノ粒子を親水性のポリウレタン樹脂水溶液に分散させて、バーコート法でガラス基板上に塗布しナノコンポジット膜を作製し、その光学特性を評価した。ナノコンポジット膜は可視域で 80%以上の透過率を示した。ただし、成膜による反射率の増大に起因すると考えられる透過率の低下が見られた。近紫外光に対する透過率や蛍光スペクトルには、含有するナノ粒子の光学特性が反映した。また、$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を含有するナノコンポジット膜の厚さが増大すると、それに伴い近紫外域の光学密度と蛍光強度が増大した。

第 4 章では、ゾルーゲル法によりシリカを利用した無色透明な板状ナノコンポジットを作製した。塩基性のケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を分散させゾルとし、乳酸メチルの加水分解による pH の均一な低下を利用してゲル化させた。ナノコンポジットを透過型電子顕微鏡で観察すると、ナノ粒子がよく分散していた。試料はナノ蛍光体とシリカに加えて有機物のテトラメチルアンモニウムおよび乳酸イオンを含有していた。板状ナノコンポジットの可視域の透過率は 75%以上であり高い透光性を示した。一方、近紫外域ではナノ蛍光体のバンド間遷移による吸収が見られ、厚さの増大に伴い光学密度が

増大した。蛍光強度は励起光に対する光学密度に比例した。このことから、ナノ蛍光体の光散乱強度は無視できるほど小さいといえる。また、光安定性はナノ蛍光体の本来の特性と同等であり、シリカがナノ蛍光体と光化学反応を起こさないことが示唆された。

第 5 章では、シリコーン変性アクリル樹脂を利用した無色透明なナノコンポジット膜を作製した。樹脂ナノ粒子と $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子が同時に分散した塩基性水系コロイド溶液を塗料液として、電気泳動堆積法により透明導電性 ITO 被覆ガラス基板上にナノコンポジット膜を堆積させた。光学顕微鏡観察により、膜には水の電気分解で生成した O_2 ガスに起因すると考えられるミクロンサイズの気泡が散見された。走査型電子顕微鏡で断面を観察すると、基板上に均一に膜が堆積していた。また、透過型電子顕微鏡でミクロな構造を観察すると、樹脂ナノ粒子の周囲にナノ蛍光体が分散していた。堆積時間の増大に伴い膜厚が成長した。一方、ナノコンポジット膜が含有するナノ蛍光体と樹脂ナノ粒子の割合は、塗料液中の配合比とほぼ一致した。塗料液中の 2 種類のナノ粒子はゼータ電位が異なり、樹脂ナノ粒子の電気泳動移動度はナノ蛍光体よりも約 3 倍大きい。したがって、基板上への粒子の堆積は、電気泳動に加えて拡散や分散媒の対流などが複合的に影響していると推察される。膜厚が 3 μm のときには可視域の透過率は 80%以上であった。しかし、膜厚が増大すると、比較的大きな樹脂ナノ粒子の光散乱強度の増大により、可視域の透過率が低下した。一方、蛍光強度は膜の成長に伴い増大した。蛍光強度と励起光に対する光学密度の関係から、光散乱によりナノ蛍光体の励起率が増大することが示唆された。また、ポリウレタン樹脂を利用した場合より光安定性が向上した。

第 6 章では、第 3 章で作製したナノコンポジット膜試料を単結晶シリコン太陽電池モジュールに接着し、紫外光および疑似太陽光照射下で太陽電池特性を測定した。試料によらず、開放電圧は一致した。一方、短絡電流には変化が見られた。$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を含有する膜試料を太陽電池に接着すると、波長変換機能を有さない YVO_4 ナノ粒子および $YVO_4:Bi^{3+}$ ナノ粒子を含有する膜試料を用いた場合に比較して、短絡電流および光電変換効率の増大が見られた。波長変換特性が太陽電池特性に影響を与えることが実証されたといえる。また、ナノ蛍光体の蛍光量子効率および膜厚の増大により短絡電流の増大が見られた。ブランク試料として膜を作製していない基板を用いたときの結果を基準とすると、紫外光照射下では短絡電流および光電変換効率が改善したが、疑似太陽光照射では両方の値が低下した。これは、成膜により可視光に対する反射率が増大し、その影響を上回るだけの波長変換効果による利得が得られず光電流が減少したためと考えられる。この波長変換膜を利用して光電流および光電変換効率を改善するには、ナノ蛍光体の蛍光量子効率を現状の 21.4%から 30.8%以上に

改善する必要があると見積もられた。

第 7 章では、焼成により $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子の蛍光特性の改善を検討した。300 °C で焼成すると蛍光強度が増大して蛍光量子効率が 22.8%に改善し、また光安定性の改善も見られた。しかし、400 °C 以上の焼成では蛍光強度が低下した。蛍光強度の増大は励起した Eu^{3+}を失活させる吸着水の除去によると考えられる。一方、蛍光強度の低下は副生成物の存在や表面修飾剤の熱分解により表面欠陥が増大したためと推察される。また、第 5 章で作製したシリコーン変性アクリル樹脂を利用したナノコンポジット膜試料を 300 °C で焼成すると、透過率および蛍光強度の低下が見られた。微小なクラックや空孔の生成による光散乱強度の増大のほか、膜中のナノ蛍光体に吸着した表面修飾剤の熱分解がナノ蛍光体の粉末試料を焼成した場合に比較して促進し、多くの表面欠陥が生成したことが原因の可能性がある。

8.2 課題の抽出と研究の展望

$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ粒子を 3 種類の材料と複合化し、無色透明なナノコンポジットを作製できた。ポリウレタン樹脂を用いると光安定性の低下が問題となった。一方、シリカと複合化するとナノ蛍光体の本来の特性と同等の光安定性を示したことから、近紫外励起白色 LED などへナノコンポジットの長期的な利用が期待できる。また、シリコーン変性アクリル樹脂と複合化することでフレキシブルな波長変換膜を作製でき、薄膜太陽電池などへの応用の可能性が開けた。本研究で扱ったナノコンポジットの作製法は表面が負に帯電した親水性ナノ粒子にも広く適用できると考えられ、ほかの種類のナノ粒子がよく分散した様々なナノコンポジットを作製できる可能性がある。

波長変換膜試料の太陽電池への応用を検討したところ、第 3 章で作製したナノコンポジット膜試料を用いた測定により、波長変換効果が光電流および光電変換効率に影響を与えることが明らかにされた。本研究では検討しなかったが、第 4 章で作製したシリカを利用したナノコンポジットを用いても、同様に含有するナノ蛍光体の蛍光量子効率や試料の厚さが増大するに伴い光電流および光電変換効率が増大すると予想される。一方、第 5 章で作製したシリコーン変性アクリル樹脂と複合化したナノコンポジット膜試料は、膜厚の増大により可視域の透過率が著しく低下した。そのため、蛍光強度の増大による利得と可視光の光散乱による損失との兼ね合いにより、この試料を用いた場合の光電流および光電変換効率は、ある膜厚までは増大し、それ以上の膜厚では低下すると予想される。

本研究における波長変換膜の太陽電池への応用では、屈折率の高い膜の作製による可視域

の反射率の増大が問題となった。反射率の増大を抑制するには、作製した膜に屈折率勾配やモスアイ構造などの反射防止構造を付与することが有効と考えられる。一方、合成されたナノ蛍光体の蛍光量子効率についても現状では最大で 21.4%であることから、改善の余地が大きい。焼成を行うことで蛍光量子効率が改善し、また光還元能を有するクエン酸イオンの熱分解による光安定性の向上も観測された。しかしながら、焼成を経ても蛍光量子効率は 22.8%までしか改善しなかった。高温での焼成は副生成物を生成し、また表面修飾剤の熱分解により表面欠陥が増加するため、むしろ蛍光強度が低下することがわかった。したがって、これ以上の大幅な蛍光特性の改善は困難であることから、根本的な問題の解決のためにナノ蛍光体の合成法を見直す必要がある。

新たな合成法には、(i) 励起した Eu^{3+}に対し消光効果を有する水を用いないこと、(ii) 高い温度で熟成できる高沸点有機溶媒を反応場とすること、(iii) ナノ蛍光体を光還元する物質を用いないことが要求される。例えば、高沸点溶媒のジフェニルエーテルを反応場とし、リン酸トリブチルを表面修飾剤とした非水系での希土類ドープ型 YPO_4 ナノ粒子の合成法を YVO_4 系にも適用できると考えられる[8-1–9]。また、表面を無機材料シェルで保護し表面欠陥を減少させ、周辺環境との化学反応による蛍光特性の劣化を抑制するなど、耐久性の向上も視野に入れる必要がある。さらに、消光作用を有する水を用いないことで、Yb^{3+}による近赤外蛍光を利用できる可能性がある。YVO_4:Bi^{3+},Yb^{3+}は近紫外光を近赤外光に変換する材料である[8-10–12]。この蛍光体には量子切断効果により 100%以上の蛍光量子効率を得られる可能性があるため、太陽電池用変換材料への応用が有望視されている。しかし、励起した Yb^{3+}は水の OH 基により失活することが知られており、特に表面積の大きなナノ粒子には深刻な問題となる。したがって、水系で合成した YVO_4:Bi^{3+},Yb^{3+}ナノ粒子の蛍光の利用は困難であるが、非水系で合成することで近赤外蛍光を得られる期待がある。将来的には、高発光効率および長期耐久性を有するドープ型 YVO_4 ナノ蛍光体を利用した無色透明なナノコンポジット膜を作製できれば、実用的な太陽電池用波長変換膜としての利用が可能であると考えられる。

本研究で遂行した太陽電池用波長変換膜の利用に関する検討では、測定結果の信頼性を高めるために同じ太陽電池を利用し、波長変換膜試料のみを交換して測定を行う手法を採った。しかし、実際には太陽電池モジュールの部材である封止剤にナノ蛍光体を分散させて利用することになる。近年産業界では、近紫外光を可視光に変換する太陽電池用封止シートの開発が活発化している。(株)日東電工では、95%以上の蛍光量子効率を有する青色蛍光体を利用した封止シートを開発し、これを結晶系シリコン太陽電池に利用するとモジュール出力が 2%向上するとしている[8-13]。また、(株)日立化成では、封止シートの原料となる緑色蛍光体を

含有したアクリル樹脂粒子を開発した。これを用いて結晶系シリコン太陽電池モジュールを作製すると、通常の封止シートを利用した場合に比較して光電変換効率が 2%程度増大する[8-14]。一方、これらとは異なる太陽電池用波長変換材料の応用形態として、蛍光集光装置が挙げられる[8-15]。この装置は、Fig. 8-1 に示すように、波長変換膜を作製したガラス板や板状の波長変換材料の端部に太陽電池セルを設置したものである。原理としては、板の広い面で太陽光を受け、蛍光体で一部の光を吸収する。発せられた蛍光は板の内部で反射を繰り返し、端部の太陽電池セルへ集光される。受光面積に対して太陽電池が小面積であることから低コスト太陽電池として注目されており、窓ガラスとして利用できるなど広い土地を必要としないことから設置上の利点もある。本研究で作製した波長変換機能を有するナノコンポジットはこの蛍光集光装置への技術転化が可能である。量子ドットを利用した報告もあり[8-16]、今後はナノ蛍光体の蛍光集光装置への利用に関する研究・開発もより大きく展開していくことが期待される。

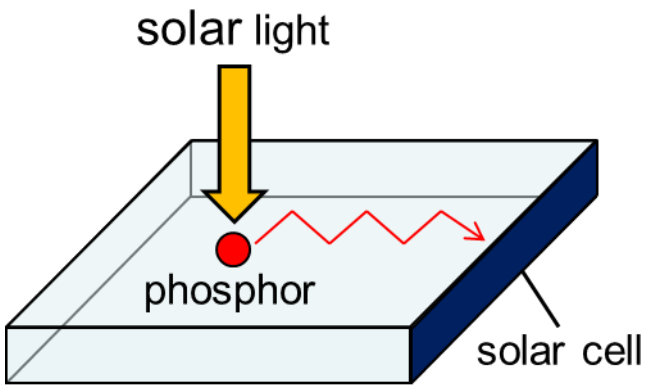


Fig. 8-1 Structure of a luminescent solar concentrator.

第 8 章の参考文献

[8-1] K. Riwotzki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, “Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing $LaPO_4$:Eu and $CePO_4$:Tb Particles with a Narrow Particle Size Distribution”, *J. Phys. Chem. B*, **104**(13), 2824–2828(2000).

[8-2] S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H. -U. Güdel, “Blue, Green, and Red Upconversion Emission from Lanthanide-Doped $LuPO_4$ and $YbPO_4$ Nanocrystals in a Transparent Colloidal Solution”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(27), 3179–3182(2003).

[8-3] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, “Green-Emitting $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ Core–Shell Nanoparticles with 70 % Photoluminescence Quantum Yield”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(44), 5513–5516(2003).

[8-4] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, “Synthesis, Growth, and Er^{3+} Luminescence of Lanthanide Phosphate Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, **107**(30), 7449–7453(2003).

[8-5] O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase, “Synthesis of Eu^{3+}-Doped Core and Core/Shell Nanoparticles and Direct Spectroscopic Identification of Dopant Sites at the Surface and in the Interior of the Particles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(45), 14935–14942(2004).

[8-6] K. Hickmann, K. Kömpe, A. Hepp, M. Haase, “The Role of Amines in the Growth of Terbium(III)-Doped Cerium Phosphate Nanoparticles”, *Small*, **4**(12), 2136–2139(2008).

[8-7] A. Oertel, C. Lengler, T. Walther, M. Haase, “Photonic Properties of Inverse Opals Fabricated from Lanthanide-Doped $LaPO_4$ Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **21**(16), 3883–3888(2009).

[8-8] K. Hickmann, V. John, A. Oertel, K. Koempe, M. Haase, “Investigation of the Early Stages of Growth of Monazite-Type Lanthanide Phosphate Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **113**(12), 4763–4767(2009).

[8-9] R. Komban, K. Koempe, M. Haase, “Influence of Different Ligand Isomers on the Growth of Lanthanide Phosphate Nanoparticles”, *Cryst. Growth Des.*, **11**(4), 1033–1039(2011).

[8-10] X. Y. Huang, J. X. Wang, D. C. Yu, S. Ye, Q. Y. Zhang, X. W. Sun, “Spectral Conversion for Solar Cell Efficiency Enhancement Using YVO_4:Bi^{3+},Ln^{3+} (Ln = Dy, Er, Ho, Eu, Sm, and Yb) Phosphors”, *J. Appl. Phys.*, **109**(11), 113526(2011).

[8-11] G. C. Jiang, X. T. Wei, Y. H. Chen, M. Yin, “Broadband Downconversion in Bi^{3+}, Yb^{3+}-Co-Doped YVO_4 Phosphor”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**(11), 9484–9488(2011).

[8-12] S. Xu, W. Xu, Y. Zhu, B. Dong, X. Bai, L. Xu, H. Song, “A Strategy for Calibrating the Actual Quantum Efficiency of Quantum Cutting in YVO_4:Bi^{3+}(Nd^{3+}), Yb^{3+}”, *J. Appl. Phys.*, **113**(7), 073101(2013).

[8-13] 日東電工株式会社, “波長変換機能付き太陽電池用封止シートを新規開発”, 製品ニュース, 2014, http://www.nitto.com/jp/ja/press/2014/0223.jsp.

[8-14] 日立化成株式会社, “波長変換粒子(WCP シリーズ)”, 製品カタログ, 2014.

[8-15] W. G. J. H. M. van Sark, “Luminescent Solar Concentrators – A Low Cost Photovoltaics Alternative”, *Renewable Energy*, **49**, 207–210(2013).

[8-16] S. F. H. Correia, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, “Luminescent Solar Concentrators: Challenges for Lanthanide-Based Organic–Inorganic Hybrid Materials”, *J. Mater. Chem. A*, **2**(16), 5580–5596(2014).

本研究に関する発表

【定期刊行誌掲載論文】

[1] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, "Effects of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphors Spectral Down-Shifter on Properties of Monocrystalline Silicon Photovoltaic Module", *J. Electrochem. Soc.*, **159**(3), J72–J76(2012).

[2] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, "Fabrication and Characterization of Transparent Monolithic Nanocomposites between $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor and TMAS-Derived Silica", *Opt. Mater.*, **36**(3), 717–722(2014).

[3] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, "Electrophoretic Deposition and Characterization of Transparent Nanocomposite Films of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor and Silicone-Modified Acrylic Resin", *Langmuir*, **30**(5), 1465–1471(2014).

[4] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, "Annealing Effects on Photoluminescence Properties of Citrate-Capped $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor", *J. Phys. Chem. C*, **118**(20), 11006–11013 (2014).

【その他の関連する定期刊行誌掲載論文】

[1] Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, "Downsizing of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanoparticles through Hydrophobization by Surface Modification with Primary Alkylamines", *Chem. Lett.*, **41**(12), 1681–1683(2012).

【国際会議発表】

[1] Y. Iso*, S. Takeshita, T. Isobe, "Fabrication and Characterization of Wavelength Conversion Film Containing $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor and its Application for Si-Based Photovoltaic Module", International Conference on Materials for Advanced Technologies, (ICMAT 2011, Singapore, 2011), O-PO3-39.

[2] T. Isobe*, Y. Iso, S. Takeshita, "Optical Properties of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphors Spectral Down-Shifter and its Application to Monocrystalline Silicon PV module", 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices, (PRE'12, Kyoto, 2012), O-34.

[3] Y. Iso*, S. Takeshita, T. Isobe, “Comparison of Simulation and Experimental Results of Crystalline Si Solar Module with $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor Spectral Shifter”, Pacific Rim Meeting on Elecrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012, Honolulu, 2012), J2-3904.

[4] T. Isobe*, Y. Iso, S. Takeshita, “Challenge for Application of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor to Spectral Down-Shifter of Monocrystalline Silicon Photovoltaic Module”, International Symposium for Phosphor Materials 2012 (Phosphor Safari 2012, Hsinchu, 2012), IN-16.

[5] Y. Iso*, S. Takeshita, T. Isobe, “Fabrication and Characterization of Transparent Monolithic Nanocomposites of $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ Nanophosphor and TMAS-Derived Silica”, 5th International Congress on Ceramics (ICC5, Beijing, 2014), D-07-003.

【国内学会発表】

[1] 磯由樹*, 竹下覚, 磯部徹彦, “$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の作成・評価と Si 太陽電池への応用”, 電気化学会第 78 回大会, (電気化学会, 神奈川, 2011), 3K31.

[2] 磯部徹彦*, 磯由樹, 竹下覚, “ドープ型 YVO_4 ナノ蛍光体波長変換層の単結晶シリコン太陽電池への応用と展望”, 第 339 回蛍光体同学会講演会, (蛍光体同学会, 東京, 2011).

[3] 磯由樹*, 磯部徹彦, “$YVO_4:Bi^{3+},Yb^{3+}$の蛍光特性評価と液相合成によるナノサイズ化の検討”, 第 72 回応用物理学会学術講演会, (応用物理学会, 山形, 2011), 31p-P6-14.

[4] 磯由樹*, 竹下覚, 磯部徹彦, “$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換層の Si 太陽電池の特性に与える影響”, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, (日本セラミックス協会, 北海道, 2011), 1N04.

[5] 磯由樹*, 竹下覚, 磯部徹彦, “$YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換層が結晶 Si 太陽電池の特性に与える影響: シミュレーションと実験結果との比較”, 電気化学会第 79 回大会, (電気化学会, 静岡, 2012), 3H29.

[6] 磯部徹彦*, 磯由樹, 竹下覚, “波長変換材料と太陽電池への応用”, 第 125＆175 委員会合同研究会, (日本学術振興会, 静岡, 2012).

[7] 磯部徹彦*, 磯由樹, 竹下覚, “波長変換ナノ粒子材料を用いた単結晶 Si 太陽電池の変換効率向上を目指して”, 薄膜第 131 委員会研究会, (日本学術振興会, 大阪, 2012).

[8] 磯由樹*, 竹下覚, 磯部徹彦, “電気泳動堆積法による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体波長変換膜の作製と単結晶シリコン太陽電池への応用”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, (応用物理学会, 神奈川, 2013).

[9] 磯由樹*, 竹下覚, 磯部徹彦, “電気泳動堆積法による $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ蛍光体/シリコーン変性アクリル樹脂ナノコンポジット膜の作成と特性評価”, 電気化学会第 81 回大会,

(電気化学会, 大阪, 2014).

【著書】

[1] 磯由樹, 磯部徹彦, *第6 章 第4 節 ナノ蛍光体波長変換膜の作製技術*, 『光』の制御技術とその応用事例集, 技術情報協会, 2014, pp. 524–533.

謝辞

本論文は、著者が慶應義塾大学理工学部応用化学科機能材料デザイン研究室へ学部 4 年生次に配属されて以来、5 年間にわたる研究成果をもって完成しました。その間熱心なご指導とご鞭撻を賜り、さらに本論文の主査を務めて頂きました磯部徹彦教授に深く感謝致します。また、本論文の副査をお引き受け下さいました近藤寛教授、藤原忍教授、藤本啓二教授に対して謝意を申し上げます。

試料や技術情報を提供して頂きましたシンロイヒ株式会社の永井昌憲様、河野充様、田村俊輔様、新倉誠司様、澤山友博様、および大日本塗料株式会社の室内聖人様、塩谷俊彦様、林賢児様、末次晴美様、増田直之様ら諸方のご協力に対し、謹んで御礼申し上げます。

研究室内においても、竹下覚助教および学生の皆様に多くのご助言やご配慮を頂きました。快く研究活動にご協力頂き、ありがとうございました。

そして最後に、これまでの長い学生生活は家族による全面的な支援の上に成り立つものでした。無事に全課程を修了できましたことを、ここに感謝致します。

本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会特別研究員制度(DC2)、平成 26 年度科学研究費補助金(特別研究員奨励費, 課題番号 26·4798)による助成を受けて遂行されました。

磯 由樹