

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18098

研究課題名(和文) 太陽電池の効率を改善するAgゼオライト蛍光ナノ粒子を利用した透明波長変換膜の開発

研究課題名(英文) Development of transparent wavelength conversion film using Ag-zeolite fluorescent nanoparticles improving solar devices

研究代表者

磯 由樹 (Iso, Yoshiki)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教

研究者番号：00769705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池の発電効率を改善する方法として、発電に利用できない近紫外光を可視光に変換する透明な波長変換膜の利用が提案されている。本研究では波長変換材料として、ゼオライト骨格内に蛍光性Agクラスターを担持した、Agゼオライト蛍光ナノ粒子に着目した。まずX線照射による蛍光特性の改善について評価を行った。作製したAgゼオライトにPdの特性X線を照射すると、蛍光強度の増大が見られた。これは、ゼオライト内で蛍光性Agクラスターが生成したためと考えられる。次に、Agゼオライトで透明な波長変換膜を作製し、特性を評価した。この膜の蛍光強度の改善には、X線照射よりも不活性雰囲気下での焼成が有効であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会の実現に向けた取り組みのひとつとして、太陽光発電の高効率化は重要な課題である。市販の太陽電池は、保護のために紫外線吸収剤が使用されており、太陽光が含有する近紫外光を発電に有効利用できていない。そこで、近紫外光を吸収して太陽電池を保護するだけでなく、さらに発電に有効な可視光に変換するような透明な波長変換膜の開発が求められる。本研究ではAgゼオライトナノ粒子に着目し、X線照射という新たな手法により蛍光特性を改善したことに加え、透明な波長変換膜の作製に成功した。新規な蛍光材料であるAgゼオライトを用いた太陽電池用波長変換膜の開発に対して、重要な知見を与える成果が得られたと言える。

研究成果の概要(英文)：The use of transparent wavelength conversion films for converting near-ultraviolet light, which is inefficient for power generation, into visible light has been proposed as a method for improving the efficiency of solar devices. Ag zeolite fluorescent nanoparticle was focused as a wavelength conversion material. Improvement on the photoluminescence (PL) properties by the X-ray irradiation was investigated. PL intensity of the prepared Ag zeolite was enhanced by the characteristic X-ray of Pd. This may be attributed to formation of fluorescent Ag clusters in the zeolite framework. Subsequently, a transparent wavelength conversion film was prepared from the Ag zeolite and characterized. Calcination under inert gas was more effective than the X-ray irradiation for the improvement on the PL intensity of the Ag zeolite film.

研究分野：蛍光ナノ材料

キーワード：蛍光体 ナノ粒子 ゼオライト Agクラスター 波長変換膜 X線照射 焼成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最も普及している結晶シリコン (c-Si) 太陽電池は、太陽光に含まれる可視・近赤外光を光電変換するのに対し、近紫外光は保護材によって吸収されるため、発電に利用されていない。そこで本研究では、近紫外光を可視光に変換する蛍光膜を太陽電池上部に搭載することで、c-Si 太陽電池の光電変換効率の向上に取り組む。この波長変換蛍光膜には、広帯域の紫外光を吸収し、c-Si が発電に利用できる可視光を発すること、および光や熱で分解しにくい材料が求められる。

研究代表者は、蛍光無機材料の Ag ゼオライト蛍光体に着目した。この蛍光体は、ゼオライト骨格内の微小空間に蛍光性 Ag クラスターを生成させたものである。FAU 型ゼオライトを使用した場合、近紫外光を可視光に変換する蛍光体となり、かつ高い蛍光量子収率を示すため、太陽電池用波長変換材料として有望である。この材料を太陽電池上部に搭載する波長変換膜として利用するには、光電変換効率の高い光、つまり、可視・近赤外光を散乱せずに透過する性質が求められる。可視光よりも十分に小さなサイズであれば光散乱強度が無視できるほど小さくなるので、ナノサイズの Ag ゼオライト微粒子を利用することで透明な波長変換膜を作製することができると考えられる。また、蛍光量子収率が高いほど太陽電池に与える効果が增大するため、蛍光特性の改善も重要である。

2. 研究の目的

本研究では、近紫外光を可視光に変換する Ag ゼオライト蛍光ナノ粒子を作製し、かつ蛍光特性の改善を検討した。初年度は、X 線照射による Ag ゼオライト蛍光ナノ粒子の蛍光強度増大について評価した。二年目は、同材料を用いて透明な波長変換膜を作製し、その特性評価を行った。また、前年度の知見を活かし、蛍光強度の増大についても検討した。

3. 研究の方法

(1) Ag ゼオライト蛍光ナノ粒子の作製

水酸化ナトリウム 2.0 g を超純水 4.2 mL に溶解させた後、30 wt% の SiO_2 水分散液を 12.4 g 加え、さらに容器に蓋をして 100 °C で約 30 min 加熱し、 SiO_2 が溶解した溶液 A を調製した。また、水酸化ナトリウム 2.45 g を超純水 8.1 mL に溶解させた後、水酸化アルミニウムを 0.869 g 加えて容器に蓋をし、80 °C で 30 min 攪拌し、水酸化アルミニウムが溶解した溶液 B を調製した。溶液 A を PTFE 製ビーカーに移し、氷水中に浸漬させて氷冷し、これをスターラーで攪拌しながら溶液 B を滴下した。室温で 24 h 攪拌しながら熟成した後、得られたサスペンションをテフロン内筒に移し、ステンレス製オートクレーブへ封入し、125 °C で 45 min 水熱処理を行った。~16,000 × g で 30 min 遠心分離後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。その後超純水 20 mL を加え、攪拌しながら超音波照射して沈降物を水に分散させ、さらに同条件で遠心分離後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。この操作を 3 回行い、ペースト状ゼオライトを得た。

得られたペースト状ゼオライト 0.3 g に超純水を 1 mL 加え、攪拌しながら超音波照射して分散させた。この分散液を 0.01 M の硝酸銀水溶液 30 mL に加え、アルミホイルで遮光して室温で 6 h 攪拌した。~16,000 × g で 30 min 遠心分離後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。その後、超純水 20 mL を加え、攪拌しながら超音波照射して沈降物を水に分散させ、同条件で遠心分離後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。この操作を 2 回行った。最終的に得られた沈降物を一晩凍結乾燥させて Ag ゼオライト粉末試料を得た。

(2) 波長変換膜の作製

膜を作製するための事前準備として、石英ガラス基板をアセトンで洗浄・乾燥し、親水化処理装置により基板表面の親水化処理を行った。前年度と同様に得た銀ゼオライトナノ粒子の分散液を遠心分離して得たペースト状試料 0.1 g に超純水を 1 mL 加え、超音波照射しながら攪拌して分散させた。この分散液を親水化した石英ガラス基板に滴下し、1000 rpm でスピニングして 30 °C で一晩乾燥させ膜試料を得た。

(3) 試料への X 線照射および還元焼成の方法

乾燥した Ag ゼオライトナノ粒子の粉末を光学粉体セルに充填し、蛍光 X 線分析装置 (Rigaku, ZSX mini II) 内に設置して、Pd の特性 X 線を所定の時間照射した。還元焼成では、試料を管状炉内に設置し、アルゴンガスを 300 mL min⁻¹ で流して、5 °C min⁻¹ で昇温を開始した。ゼオライト骨格の損傷を防ぐために昇温の途中の 100 °C および 150 °C でそれぞれ 15 min ずつ保持してから、さらに 450 °C まで昇温して 6 h 保持し、室温まで放冷した。

4. 研究成果

(1) X 線照射による Ag ゼオライト蛍光ナノ粒子の蛍光特性の改善

水熱法で合成した粒子は粉末 X 線回折法により FAU 型ゼオライトに同定された。また、透過型電子顕微鏡による観察から平均粒子径は 35.7 nm であった。このゼオライトナノ粒子を硝酸銀水溶液に加えて攪拌することでゼオライト内の Na^+ と Ag^+ をイオン交換した。図 1 に示すように得られた試料は白色であり、近紫外光照射下で可視蛍光を示した。この試料の特性を評

価すると、X線回折法ではFAU型ゼオライトのみが検出され、金属の銀や酸化銀などといった副生成物は見られなかった。一方、蛍光X線法での元素分析によるAgの検出や、可視蛍光を示したことから、蛍光性Agクラスターを担持したFAU型ゼオライトナノ粒子と判断した。この試料の内部蛍光量子効率 η_{int} は5.9%であった。試料にPdの特性X線を照射すると、図2のように、蛍光強度が40 min照射まで増大し、その後低下した。また、内部蛍光量子効率は最大で17.8%が得られ、初期値から約3倍にまで改善した。一方、試料の色は白色のままであり、可視域の吸収スペクトルに顕著な変化は見られなかった。蛍光寿命の測定や電子スピン共鳴法での分析などにより、ゼオライト内のAg⁺イオンから生成したAg₄²⁺クラスターが蛍光を示しており、X線照射によりその生成が促進されたため蛍光強度が改善したと結論付けた。従来のAgゼオライト蛍光体に関する報告では、蛍光強度の改善は焼成によるものばかりであった。本研究によりX線照射の有用性が示されたことから、室温で処理可能であるという観点から焼成よりも安全かつ省エネルギーな別の手法として新たな選択肢が提示されたと言える。一方、過度のX線照射により蛍光強度の低下が観測された。今後その原因を解明し、手法を改善することで、さらなる蛍光特性の向上が実現する可能性がある。

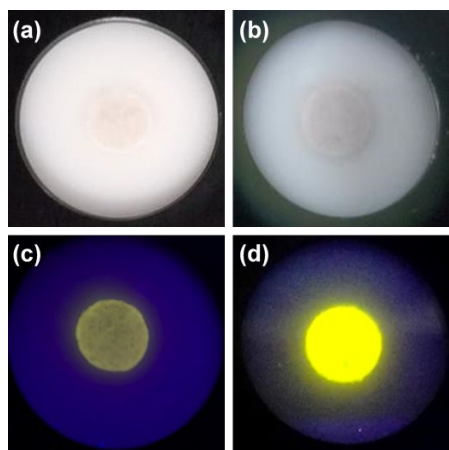


図1 X線照射前後の試料. (a, b)白色光下および(c, d) 302 nm近紫外光下の試料外観. (a, c)X線照射前, (b, d)X線40 min照射後.

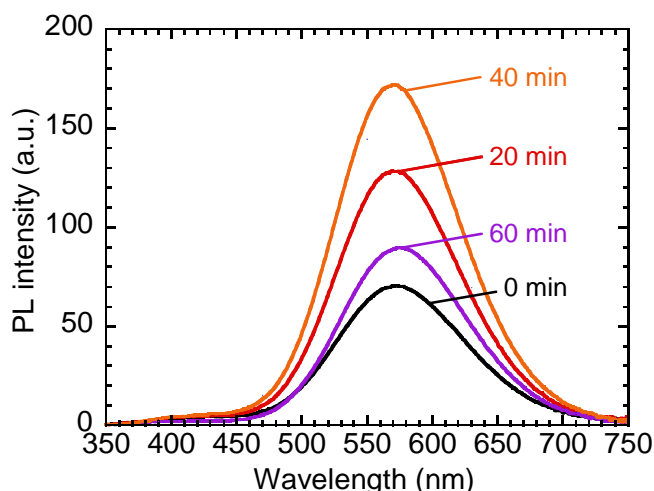


図2 X線照射時間による試料の蛍光スペクトルの変化. $\lambda_{exc} = 313.5$ nm.

(2) 波長変換膜の特性評価と蛍光特性の改善

Agゼオライトナノ粒子を石英ガラス基板にスピンコートして作製した波長変換膜は、見た目に無色透明であった。透過スペクトルを測定すると、図3のように可視光域で80%以上の高い透過率を示した。しかし、近紫外光域にあるはずのAgゼオライトの吸収ピークは明確に現れなかった。また、蛍光スペクトルを測定しても、図4のように観測された蛍光は微弱であった。これらは膜が薄く励起光を十分に吸収できないためと考えられる。膜の励起光に対する吸光度を向上させる方法として、蛍光体の濃度の増大が挙げられる。そこでゼオライト内で蛍光性Agクラスターの生成を促進するため、ゼオライト内のAg⁺の還元処理を行った。まず膜試料にX照射を施したが、蛍光強度に大きな変化は見られなかった。この原因について、X線照射による方法では膜試料をほとんどのX線が透過してしまい、還元効率 η_{red} が低く蛍光性Agクラスターがほとんど生成しなかったことが考えられる。一方、不活性雰囲気下での焼成による還元処理を行ったところ、試料の透過スペクトルの近紫外光域にAgゼオライトによる吸収ピークが現れるようになった。可視光域での透過率はほとんど変化がなく、80%以上を維持した。また、図5のように蛍光強度も大きく増大した。膜全体が十分に加熱されることで蛍光性Agクラスターが生成したためと考えられる。以上のように、Agゼオライト蛍光ナノ粒子で作製した波長変換膜の蛍光特性の改善には、不活性雰囲気下での焼成が透明性を維持しつつ蛍光強度を大きく向上させることから、有効性が非常に高いことが明らかとなった。

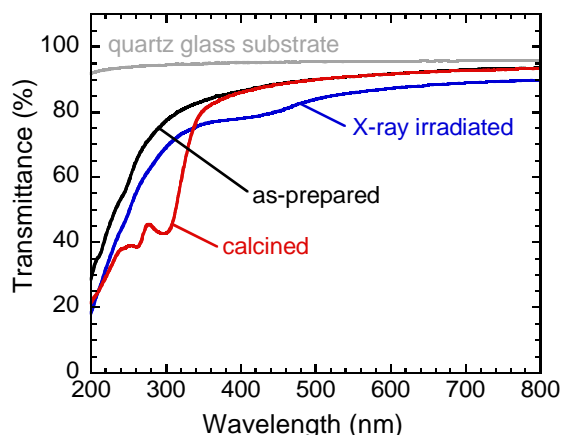


図3 各還元処理によるAgゼオライト膜の透過スペクトルの変化.

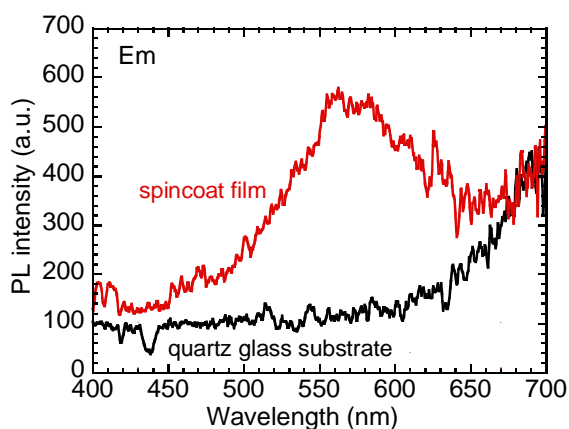


図4 スピンコートで作製した Ag ゼオライト膜の蛍光スペクトル. $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$.

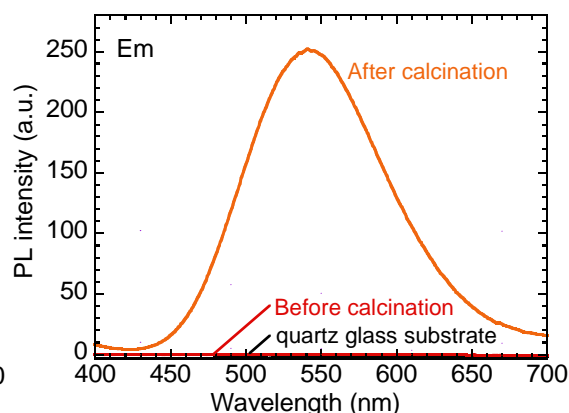


図5 焼成前後の Ag ゼオライト膜の蛍光スペクトル. $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) Kohei Taiji, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe, “Fluorescent Ag⁺-Exchanged Zeolite Nanoparticles with Improved Photoluminescence Properties via X-Ray Irradiation”, *J. Lumin.*, **196**, 214–220 (2018), peer-reviewed, DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.12.028.

〔学会発表〕(計2件)

- (1) Kohei Taiji, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe, “Influence of X-ray Irradiation on Photoluminescence Properties of Silver Ion-Exchanged FAU Zeolite Nanoparticles”, International Symposium for Luminescence Materials & Applications Phosphor Safari 2018 (Seoul, Korea), O-21 (2018).
- (2) 泰地 航平, 磯 由樹, 磯部 徹彦, 「X線照射が銀ゼオライトナノ粒子の蛍光特性に与える影響(II)」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋), 20p-235-4 (2018).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.applc.keio.ac.jp/~isobe/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。