

太陽電池用無機蛍光体の開発

日大生産工 ○亀井 真之介

1 まえがき

再生可能エネルギーの一つに太陽光発電がある。太陽光発電には、光が照射されると電気を発生させる太陽電池が使用される。しかしながら、光エネルギーを電気に変換する変換効率が20%程度と未だに低く効率改善が求められている。この効率を上げる一つに赤色発光する無機蛍光体を太陽電池に組み込ませる方法がある。地表付近の太陽光スペクトルは近紫外～青色領域のエネルギー強度が高く、高波長になるほど強度は低くなる。また、地表付近に太陽光が届くまでに大気中の水分（ H_2O ）や酸素（ O_2 ）などの分子振動による吸収を受け、特に赤色領域のエネルギー強度がかなり減衰してしまう。このため、エネルギー強度が高い近紫外～青色光の光を受けて赤色発光する無機蛍光体、すなわち波長変換材を太陽電池に組み込ませることにより変換効率が上げられると考えた。青色光励起により赤色発光を示す機蛍光体としては、 Eu^{2+} イオンを賦活させた蛍光体が挙げられる。しかしながら、 Eu はレアアースであることから、目的とする蛍光体の合成が可能であったとしても原料コストが嵩むことが懸念される。そこで本研究では、レアアースを使用しないことを目的とし、発光イオンに Mn^{4+} イオンを選択した。 Mn^{4+} イオンは、3d軌道に電子を有する。 d^3 電子の田辺・菅野ダイアグラムにおいて、 Mn^{4+} イオンは、 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ の遷移による赤色発光（600～650nmの赤色領域）が生じる。このときの励起エネルギーは、近紫外（325～380nm）～青色領域（450～480nm）であり、波長変換材としての特性を示すため Mn^{4+} イオンが最適であると考えた。

また、蛍光体粉末を太陽電池へ組み込む際には、一般的には樹脂に蛍光体粉末を混合し、太陽電池モジュール表面にコーティングさせる工程が必要となる。この際、樹脂自身が有する屈折率と蛍光体粉末が有する屈折率が異なり

すぎると、コーティング膜は失透してしまう。太陽光の光エネルギー吸収能力は、透過性に強く依存するため蛍光体粉末を混合させたコーティングするための樹脂選択は非常に重要となる。このため本研究では、屈折率が1.4未満であるフッ素樹脂を用いることとし、フッ素樹脂と同程度の屈折率を有する無機蛍光体の合成を目的とした。屈折率が1.4未満となる無機化合物としてはフッ化物が挙げられる。氷晶石（ Na_3AlF_6 ）は、 Mn^{4+} イオンを固溶できる結晶構造を有しており、 Na_3AlF_6 の屈折率は1.338である。そこで本研究では、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体が太陽電池用無機蛍光体として利用可能かどうかを検討するために、屈折率が近い樹脂と混合させたときの透過性および蛍光特性について実験評価を行った。

2 実験方法および測定方法

$\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の合成は、 NaF 、 AlF_3 、 K_2MnF_6 試薬を用いて、 $3\text{NaF}/\text{AlF}_3$ モル比0.67、 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比0.1となるように秤量混合を行った。その後、フラックス剤として Li_2CO_3 を40mass%添加し混合を行った。混合物を白金るつぽに入れ、電気炉を用いて、800℃、6時間で焼成を行った。

試料評価については、合成した $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の定性はX線回折測定により検討を行った。樹脂との混合による透過性試験については、フッ素樹脂の屈折率とほぼ近いエタノール（屈折率 $n=1.362$ ）を用いて合成した $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体を含浸させた。また、比較のために $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体と同じ蛍光特性を有する $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体（屈折率 $n=2.00$ 程度）についても同様にエタノールに含浸させ透過性を検討した。さらに太陽電池の効率改善となる波長変換特性については、得られた含浸溶液を蛍光分光光度計を用いて検討した。

Development of Inorganic Phosphors for Solar Modules

Shinnosuke KAMEI

3 実験結果および検討

□ Na_3AlF_6 は空間群 $P2_1/m$ (No.11) の単斜晶系構造を有する. Fig.1にX線回折図形を示す. Na_3AlF_6 (ICSD # 4029) は文献データを示している. 観測された回折ピークより, 合成した生成物は単斜晶系の Na_3AlF_6 が主相で得られたことを確認した. また, $2\theta = 35.5^\circ$, 38.0° および 45.5° の回折ピークから β -アルミナが副生成物として存在していることが示唆された. 紫外線ランプ (励起波長: 302nm) を用いて合成した生成物に照射を行うと, 赤色発光が確認できた. Mn^{4+} イオンは Na_3AlF_6 結晶構造に固溶されていることが示唆された.

Fig.2にエタノール溶液に $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体を含浸させガラス板上に塗布した写真を示す. $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体は高い透過性を示した. 比較として, 屈折率が異なる $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体においては, 透過性は限りなく低かった. これより, 屈折率を禁じさせることにより, 透過性が高いコーティング膜が作製できることが示唆された.

つぎに, 透明なコーティング膜の蛍光特性について評価した. Fig.3に $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体エタノール含浸溶液の励起スペクトルと発光スペクトルを示す. 青色領域に強い吸収と赤色領域に強い発光スペクトルがそれぞれ観測できた. これは, Mn^{4+} イオンの電荷移動遷移に起因しており, 465nm (青色領域) の励起遷移 ($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$) および673nm (赤色領域) の発光遷移 ($^2E \rightarrow ^4A_{2g}$) であった. これより, コーティング膜であっても, 目的とする紫外～青色光の光を受けて赤色発光する無機蛍光体, すなわち波長変換材が合成できた.

4 まとめ

□以上の結果から, $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体は太陽電池モジュール変換効率を高めるための波長変換材料になり得ることが示された.

「参考文献」

- 1) Shinnosuke KAMEI, Hitoshi TOKI, Shigeki FURUKAWA, Synthesis of a Novel Wavelength Conversion Phosphor Film for Solar Panels, The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018, FUN-L2 (2018).
- 2) 亀井真之介, 古川茂樹, 波長変換材, 及びこれを用いた太陽電池モジュール, 特願2018-112830.

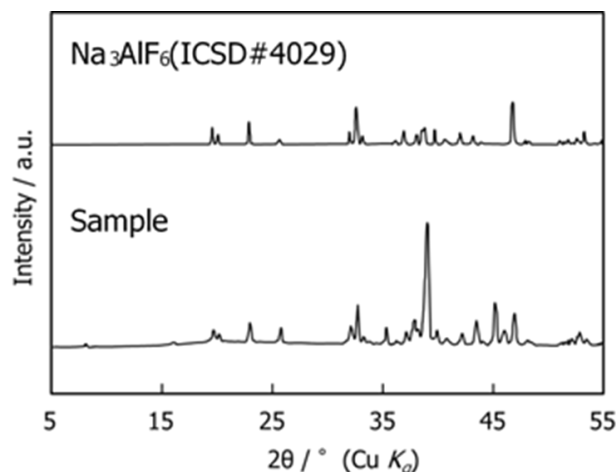


Fig.1 XRD patterns of $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor.

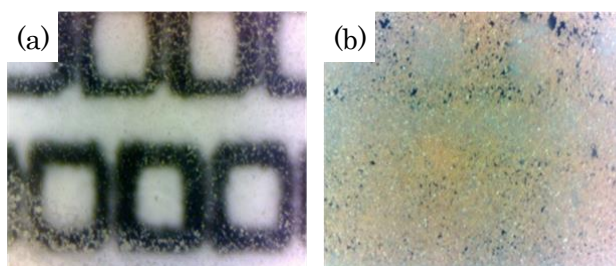


Fig.2 Transparent test of $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor with ethanol ($n=1.362$).

(a) $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($n=1.338$)

(b) $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ ($n=2.00$, estimated)

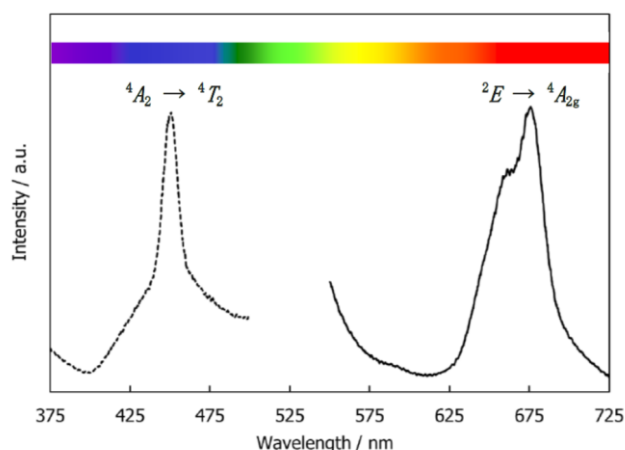


Fig.3 Excitation (left) and emission (right) spectra of $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor.