HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	希土類錯体を用いた高耐久型波長変換フィルムに関する研究
Author(s)	片岡, 央尚
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12790号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12790
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65342
Type	doctoral thesis
File Information	Hisataka_Kataoka.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

希土類錯体を用いた高耐久型波長変換フィルムに関する研究

Study on high durability wavelength conversion film composed of rare earth complexes

平成29年3月

北海道大学大学院総合化学院
総合化学専攻　先端材料化学研究室
片岡　央尚

目次

第 1 章 1
1-1 はじめに 1
1-2 太陽電池 2
1-2-1 太陽電池の種類 2
1-2-2 太陽電池の発電効率 3
1-2-3 太陽電池の耐久性 5
1-3 太陽電池の主な耐久試験 5
1-3-1 高温高湿試験 5
1-3-2 UV 照射試験 6
1-3-3 温度サイクル試験 7
1-3-4 湿潤漏れ電流試験 7
1-3-5 PID（ Potential Induced Degradation ）試験 8
1-4 太陽電池用フィルム 9
1-4-1 太陽電池用フィルム概要 9
1-4-2 太陽電池用フィルムの架橋特性 11
1-4-3 太陽電池用フィルムの透明性 14
1-4-4 太陽電池用フィルムの絶縁性 16
1-4-5 太陽電池フィルムの接着性 16
1-4-6 太陽電池用フィルムの耐久性 19
1-4-7 太陽電池フィルムの貯蔵安定性 20
1-5 希土類とは 21
1-5-1 希土類元素とは 21
1-5-2 希土類錯体とは 22
1-6 波長変換型太陽電池フィルム 26

1-6-1 波長変換型太陽電池フィルムの適用 26
1-6-2 波長変換型太陽電池フィルムの課題 28
1-7 本研究の目的 29
1-8 本論文の構成 29
1-9 引用文献 30
第 2 章 Eu(III)錯体含有発光 PMMA ビーズによる 耐久性向上、シリコン太陽電池の発電効率改善 36
2-1 緒言 37
2-2 実験 40
2-2-1 装置 40
2-2-2 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の合成 40
2-2-3 $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の合成 41
2-2-4 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ または $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ を含む PMMA ビーズの調製 42
2-2-5 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ビーズ、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ ビーズ配合 EVA フィルムの調製 42
2-2-6 光、熱耐久性試験用合わせガラスサンプルの作製 43
2-2-7 シリコン太陽電池モジュールの製作 44
2-3 光学測定 44
2-4 結果と考察 45
2-4-1 Eu(III)錯体の光物理特性 45
2-4-2 発光性ビーズの太陽電池用フィルムへの導入 48
2-4-3 発光性ビーズを含む波長変換型太陽電池フィルムの光、熱安定性試験 53
2-4-4 波長変換型太陽電池フィルムの寿命予測 56
2-4-5 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ビーズ配合 EVA フィルムを用いた太陽電池測出力測定 58
2-5 結言 60
2-6 引用文献 62

第 3 章　Eu(III)錯体含有耐湿熱発光コポリマービーズを用いた波長変換型太陽電池用フィルムによるシリコン太陽電池の変換効率改善 64
3-1 緒言 65
3-2 実験 70
3-2-1 装置 70
3-2-2 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の合成 70
3-2-3 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を含む PMMA コポリマービーズの調製 71
3-2-4 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 含有コポリマービーズを含む EVA フィルムの調製 72
3-2-5 湿熱耐久性試験用合わせガラスサンプルの調整 72
3-2-6 シリコン太陽電池モジュールの調製 73
3-3 結果と考察 74
3-3-1 Eu(III)錯体と発光性ビーズの光物理特性 74
3-3-2 耐水性モノマー導入による耐湿熱性向上検討 79
3-3-3 発光性コポリマービーズを含む太陽電池用フィルムの湿熱耐久性 85
3-3-4 発光性コモノマービーズを含む太陽電池用 EVA フィルムの貯蔵安定性 87
3-3-5 PMMA–St–Eu ビーズを含む太陽電池用フィルムの太陽電池特性への影響 88
3-4 結言 91
3-5 引用文献 93
第 4 章　高耐久希土類配位ポリマー錯体含有 PMMA 発光体を用いたシリコン太陽電池の変換効率向上 94
4-1 緒言 95
4-2 実験 99
4-2-1 装置 99
4-2-2 希土類ポリマー錯体の合成 99
4-2-3 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の合成 101
4-2-4 $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の合成 102

4-2-5 $Eu(hfa)_3phen$ の合成 102
4-2-6 $Eu(tta)_3phen$ の合成 103
4-2-7 $Ln(hfa)_3(TPPO)_2$ の合成（Ln = Tb, Yb） 103
4-2-8 PB-$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ の調製 104
4-2-9 希土類配位ポリマービーズと希土類錯体を含む EVA フィルムの調製 105
4-2-10 湿熱耐久試験用 EVA フィルム含有合わせガラスサンプルの調製 105
4-2-11 太陽電池モジュールの作成 105
4-2-12 光学測定 106
4-2-13 錯体分子単独での UV 劣化測定（カルボニルインデックス測定） 106
4-3 結果と考察 107
4-3-1 希土類錯体ポリマーの UV 光照射による光物理特性、耐久性判断 107
4-3-2 希土類配位ポリマー錯体含有ポリマービーズの調製 114
4-3-3 希土類錯体と PB の光物理特性 118
4-3-4 希土類錯体、配位 PB 含有 EVA フィルムの耐久性、発電効率 124
4-4 結言 131
4-5 引用文献 133
第 5 章 結言 135
5-1 本論文の総括 136
5-2 今後の展望 138
5-3 研究成果 139
5-4 学会発表 140
5-5 特許 141
Appendix 143
謝辞 151

第 1 章

序論

1-1 はじめに

産業革命を発端とした人類による爆発的な化石燃料消費から 100 年以上経過し、現在の地球は排出された二酸化炭素による地球温暖化現象が進行していると言われている。この地球温暖化現象による海水面上昇や海水温上昇による異常気象（エルニーニョ現象）をはじめとする様々な環境変化を目の当たりにし、人類は二酸化炭素排出基準の設定を行い地球規模での対策に追われている。近年、この対策として安全かつ無尽蔵な自然エネルギーを使用した再生可能エネルギーEu プロジェクトに注目が集まっている。再生可能エネルギーとは電力を生み出すために化石燃料を使用しない発電方式であり、主なものとして太陽光発電、風力発電、地熱発電、バイオマス発電などが挙げられる。特に太陽光発電は工業化されてから 30 年以上の期間が経過し、様々な技術革新を経て一般的なシリコン太陽電池モジュールは約 20％の発電効率を備えるまでになった。製造方法も比較的簡便であることから、その生産拠点が新興国にシフトし、その結果、商品のコモディティー化が急速に進行することで安価になり世界的な普及を遂げている。現在もグリーンニューディール政策を打ち出した米国や強い内需を持つ中国を中心に設置拡張気配が衰えていない。一方、その発電効率は電力の大半を担う火力発電や原子力発電と比較して効率が低く、発電コストが割高である。そのため、太陽光発電へのシフトは政府の補助金を駆使した普及策に頼っていることも事実である。種々の課題を解決し、化石燃料を使用した火力発電並みのコスト低減を実現するためには太陽電池システムの発電効率を向上させることが必須命題であり、様々な発電効率改善に関する研究開発が行われている。また、太陽電池は住宅用途がメインであったが、近年は発電所用途（メガソーラー）に使用されるケースが増えており、その設置環境も多岐に渡る。特に今後は、設置数の限られる住宅需要が一服すると砂漠（高温地域）、東南アジアやアフリカなどの高温多湿地域、寒冷地や海岸地域などに設置対象地域がシフトすると考える。よって設置環境に対する太陽電池の耐久性はこれまで以上に要求性能が高まると考えられる。

本章では太陽電池の種類と特徴、性能評価方法に触れ、基幹部材である太陽電池フィルムの役割を述べた後、部材単独で発電効率を向上させる波長変換型太陽電池用フィルムに関する先行研究例、効果及び現状の課題について説明する。

1-2 太陽電池

1-2-1 太陽電池の種類

太陽電池の種類は材料からの分類ではシリコン系/ノンシリコン系太陽電池に分けられ、構造面ではバルク結晶系/薄膜系太陽電池に分類することが出来る。現時点で量産化、及び研究開発されている主な太陽電池の種類について図 1-1 に示す。

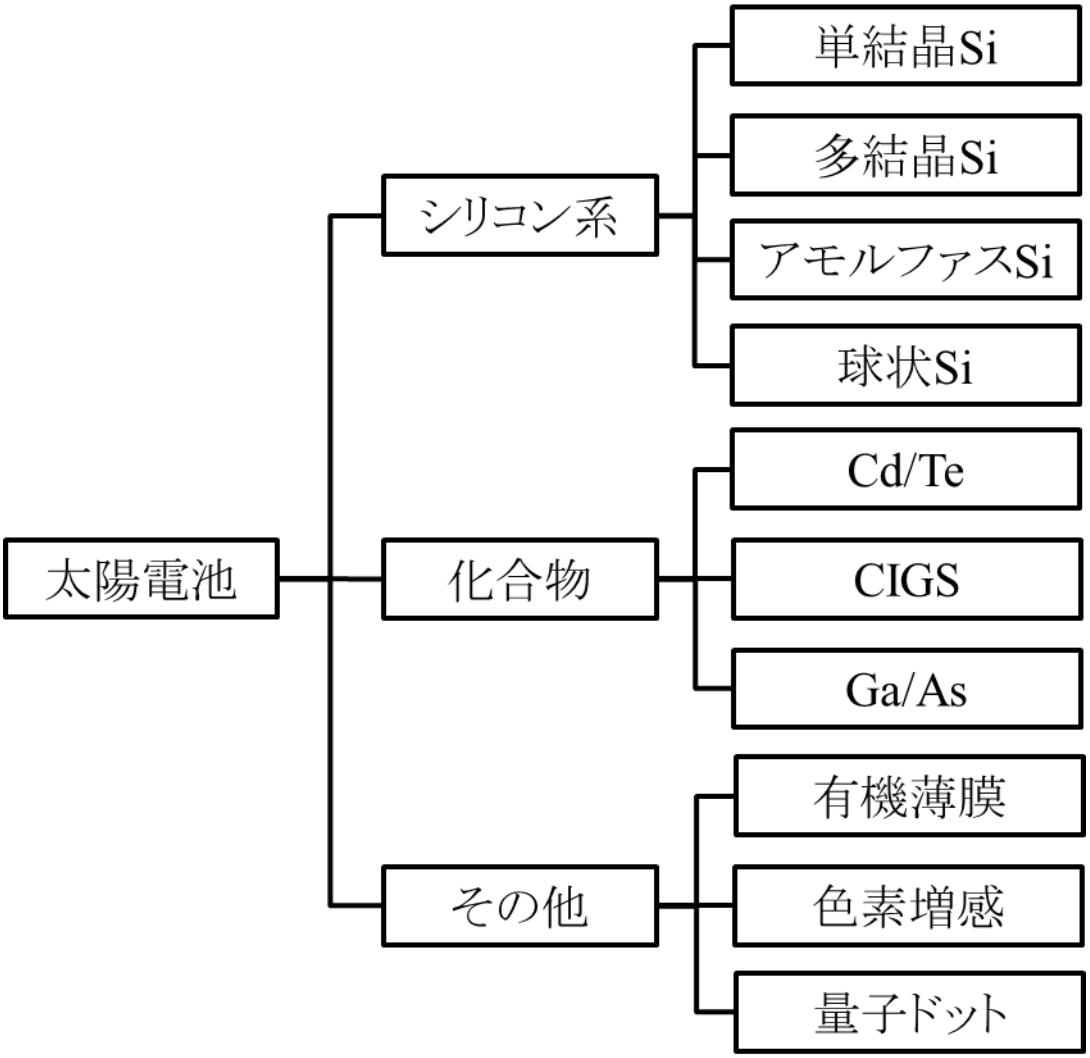


図 1-1 主な太陽電池の種類

現在、最も普及している太陽電池は、安価で汎用的な結晶系シリコン太陽電池（単結晶型/多結晶型）であり、全体生産量の約 90％を占めている。主な生産地は中国、日本、欧州であり、老舗の総合電機メーカーに続き、太陽電池専業メーカー、自動車産業からなど、2000 年台後半より多種多様な産業からの大型参入がなされた。その他方式の太陽電池も研究開発が進められており、代表的な例として、カドニウムテルル（Cd/Te）型はファーストソーラー社（米国）、化合物半導体である CIS（Cu：銅、In：インジウム、Se：セレン、さらに Ga を含むものは CIGS 太陽電池と呼ぶ）太陽電池は、ソーラーフロンティア社(日本)が主な製造者であり、結晶シリコン系に代わる新方式太陽電池として工業化されている。

近年、有機薄膜太陽電池や色素増感型 [1]、ペロブスカイト型 [2-5]、量子ドット型 [6-9] など、様々な方式の太陽電池に関する研究が行われており、特に量子ドット型太陽電池の理論効率は 60％以上に達する [10]。太陽電池の発電効率向上はクリーンエネルギーを用いて地球環境を改善するため、世界中の研究者が取り組む重要な課題である。現在は新方式太陽電池で理論効率を高める研究に加え、現在主力となっているシリコン系太陽電池の発電効率に対し、研究機関、太陽電池メーカーが一体となり、毎年コンマ数％単位で発電効率向上効果を競い合い、対外発表を繰り返している [11]。

1-2-2 太陽電池の発電効率

現在、太陽電池の発電効率は結晶系シリコン太陽電池で約 20～25％、化合物半導体系で約 18～29%、Cd/Te で約 21％、CIGS で約 21％、色素増感太陽電池で約 11%、ペロブスカイト型太陽電池で約 20%となっている [11]。太陽電池は方式毎に材料のバンドギャップが異なることから、波長別感度帯がそれぞれ異なることが知られている。代表的な太陽電池の分光感度曲線を図 1-2 に示す。多くの太陽電池は太陽光に含まれる可視光から近赤外光に高い感度を持つ材料を用いて設計されている。現在主流の太陽電池は紫外線領域に発電効率が低いものが多い。図 1-3 に示すように、太陽光スペクトルには一定量の紫外線が含まれている。太陽電池の紫外線領域における感度帯において、太陽光から供給される光エネルギーと、太陽電池のエネルギー変換波長（分光感度）にスペクトルミスマッチが生じており、この領域における発電効率向上策は太陽電池の性能を向上させる上で非常に重要な開発要素である。このギャップを埋める試みとして太陽電池セル表面への反射防止膜導入（光閉じ込め効果の設計）する方法が広く知られており、[12,13] セル表面、裏面のシリコン層へのパッシベーション層導入（電子再結合防止）などの方策 [14-16]、太陽電池に用いられるカバーガラスへの反射防止膜構築 [17]、太陽電池用フィルムの紫外線吸収剤を除去する試みが研究、開発されている。太陽電池や太陽電池関連部材の研究、開発により、紫外線領域の分光感度を上昇させることが可能になる。

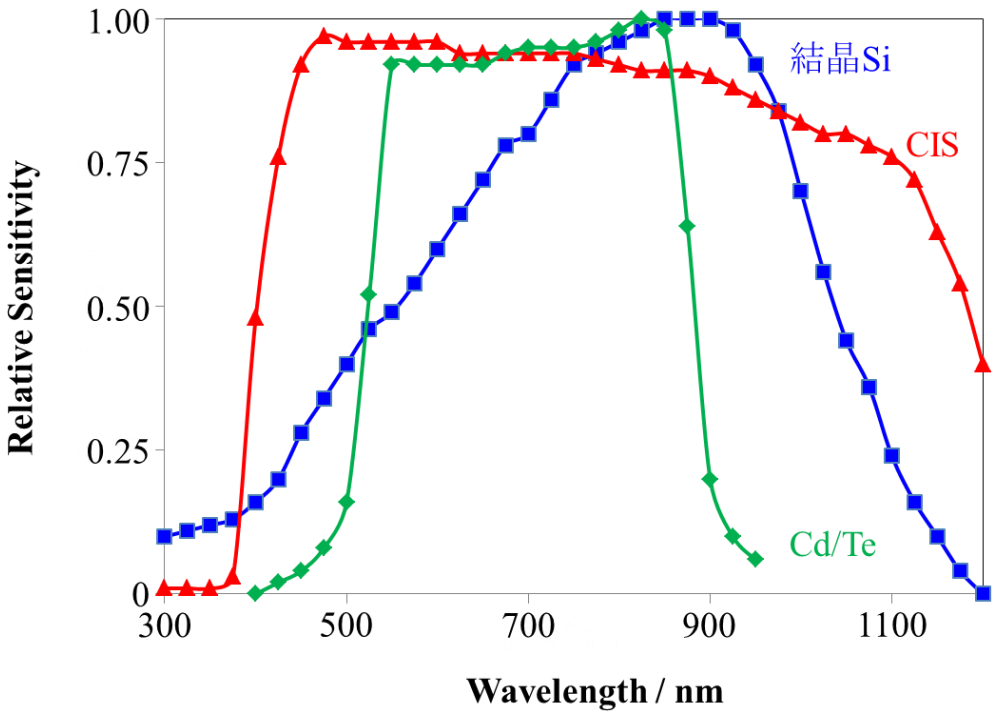


図 1-2　代表的な太陽電池の分光感度曲線例

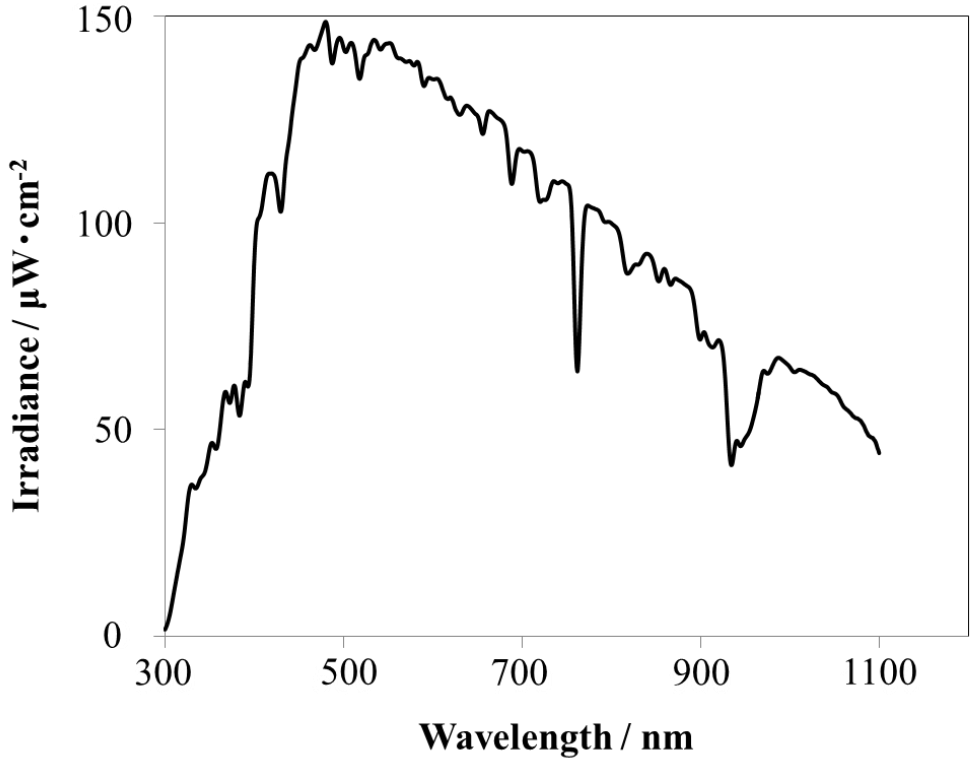


図 1-3　太陽光スペクトル波長分布例

1-2-3 太陽電池の耐久性

最も歴史の古い太陽電池はシリコン系太陽電池であるが、奈良県の壺阪寺に設置されている太陽電池モジュールは 30 年以上経過した現在も稼働を続けている。発電効率向上はクリーンエネルギーを活用する太陽電池にとって最も重要な要素であるが、耐久性もそれに勝るとも劣らないプライオリティーがあると考える。秀逸な発電効率を持つ太陽電池でも稼働期間が短いと総発電量が低下し、単位時間あたりの発電量が低下する。つまり導入量に対する発電量が低下することから、結局高コストとなることが容易に想像できる。太陽光発電システムは高い発電効率を持つ太陽電池モジュールが長期間にわたり稼働し、発電を継続することが理想の姿である。シリコン太陽電池の発電素子は無機物のシリコンから成り、その材料性質上、通常の地球環境下において劣化する要素は少ないと考えられる。一方、周辺部材として有機化合物を用いている部品は経年劣化による物性低下や変色、剥離などの不具合が生じやすく、金属部品は腐食の影響を強く受けやすい。特に金属部品の腐食は錆の発生につながり、内部抵抗上昇による電流量低下につながる可能性がある。また、太陽電池に用いられる部材は基本的に交換不可能なであることから、性能担保に関して様々な試験が課され、高い耐久性が付与されているかを確認する必要がある [18]。さらに、太陽電池は20年を超える長期間の稼働を想定しているため、実際の環境を想定した試験では、評価も長期間にわたる。そのため、温湿度や紫外線強度など、劣化因子の環境負荷を増大させた促進評価を行うことで試験時間を短縮し、劣化判断を行っている。

1-3 太陽電池の主な耐久試験

1-3-1 高温高湿試験

高温高湿試験は、屋外環境（温湿度）に対する促進評価として行われる試験である。通常は、太陽電池を 85℃85％RH 条件下に 1000h 設置する試験のことを指す [19]。太陽電池メーカーでは安全率を確保するため、2000h 以上の試験を課すところもある。また、近年当たり前となってきた 20 年や 25 年保障を視野に入れ、さらに長期間の試験を行うところもある。高温高湿試験は、特にプラスチック製部材には過酷な試験である。太陽電池用バックシートには PET（Polyethylenetelephthalate）が一般的に用いられているが、ポリエステル結合の加水分解による基材脆化が発生し、高温高湿試験において引張強度が極端に低下する [20]。バックシート開発メーカーは、この対策として耐加水分解グレードの開発に力を入れている。太陽電池用 EVA（Ethylene Vinyl Acetate）フィルムはエチレンと酢酸ビニルの共重合体であり、その分子構造上、加水分解により酢

酸ビニル基を発端とする遊離酢酸が発生することが知られている[21-23]。この発生した酢酸は、太陽電池の発電素子上に配置したフィンガー電極やバスバー電極を腐食させ、錆びの発生による回路内の抵抗増加を誘発させ、太陽電池の出力を大幅に低下させることが知られている[23]。

1-3-2 UV 照射試験

UV 照射試験条件は太陽電池に対し、280nm～400nm の波長範囲のトータル照射量が、15kWh/m^2 に達するまで光照射を行う[19]。各種認証試験の前段として行われ、屋外暴露に対する耐久性を推し量るものではない。よって屋外に 20～30 年設置することを考慮すると各種部材における耐光性対策や別試験による性能担保の確認が必要となる。

一般的な照射光源としてはメタルハライドランプ、キセノンランプが用いられることが多いが、その照射波長は大きく異なる。様々な光源の波長スペクトルを図 1-4 に示す。

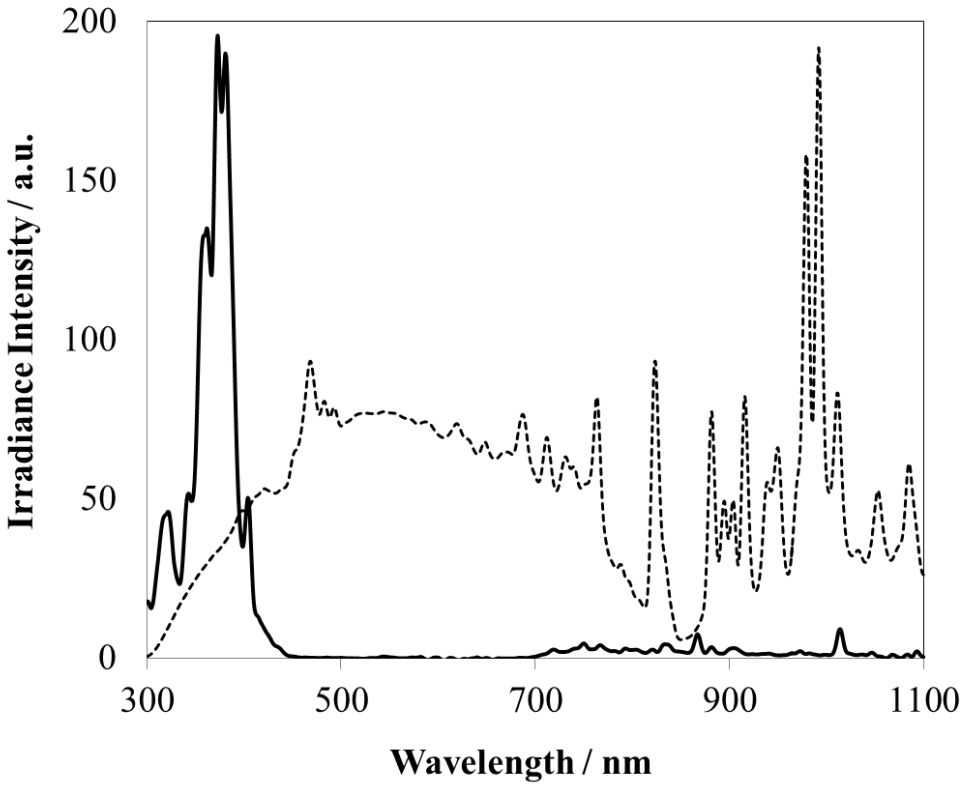


図 1-4 耐光性試験機光源の波長スペクトル
（実線：メタルハライドランプ　破線：キセノンランプ）

メタルハライドランプは短波長側 UV に特化した照射波長を有すため、この波長範囲に吸収帯を持つプラスチック材料の劣化を促進しやすいが、材料によっては極端に劣化が早い。自然光に含まれない紫外線も一部含まれていることから、その領域に劣化因子を持つ材料を試験する場合は解釈に注意が必要である。さらに光源の出力も強力であり、市販されている装置の照射強度は、1000W/m^2（400～800nm 積算）にも達する。キセノンランプは特に UV や可視光領域のスペクトルが、太陽光に非常に近似していることから、再現性の良い試験光源として広く用いられるが、照射エネルギーはあまり高くなく、促進性は低い。従来は 60W/m^2（300～400nm 積算）の製品がメインであったが、近年はキセノン光源と太陽光のスペクトル類似性を保持しながら促進性を求めるニーズが高く、180 W/m^2 の製品が上市され、販売されている。

1-3-3 温度サイクル試験

温度サイクル試験は-40℃～90℃までの温度負荷を繰り返す試験であり、おもに部材の線膨張率起因の不具合を抽出するために行われる。太陽電池はガラス、金属部品（配線類）、太陽電池用フィルム、バックシートといった線膨張率が異なる部材が積層され、組み合されている。太陽電池モジュールは温度変化による応力の蓄積により、モジュールが撓み、内部の発電素子が割れる不具合が出ることがある [19]。また、シリコン発電素子と通電部材であるバスバー電極は材質の違いから大きな線膨張率差がある。そのため、両者を接合している半田部分が外れてしまい、発電量が低下することがある。

1-3-4 湿潤漏れ電流試験

水槽内部に設置された太陽電池モジュールに対し、一定の電圧（例：1000V）を印加した際の漏れ電流を計測する試験である [19]。太陽電池はその構造上、発電素子が絶縁材料で封止されており電流が漏れることはない。ただし、各種部材が完全に封止されていない場合（例：接着不具合）、水分がモジュール内部に浸入し、短絡することで漏れ電流が発生、増大することがある。太陽電池フィルムは接着性と絶縁性が保たれた状態でなければ、発生した電流が金属製フレームを通じてリークし、太陽電池モジュールの発電性能が低下する。

1-3-5 PID（ Potential Induced Degradation ） 試験

近年、太陽光発電システムの出力が急激に低下し、発電能力が著しく失われる現象が報告されており、PID（Potential Induced Degradation）現象と呼ばれている[24]。PID 現象は、システム電圧が 1000V 以上の高電圧システムを用いる産業用発電設備（メガソーラー）に多く発生すると言われているが、住宅用の 600Vシステムでも発生することがあり、本現象は電圧に依存することが知られている[24]。太陽電池は発電時、カバーガラスなどが雨などで濡れて湿潤状態になっていると、ガラスから金属フレームを通して電流がリークする。電流がリークすることにより、ガラスと発電素子との間に電位差が生じ、ガラスに含まれるナトリウムイオンが発電素子に向かって移動し、結晶欠陥を引き起こすことが知られている[25-29]。原因物質であるナトリウムイオンの蓄積を防止するため、太陽電池のシリコン素子上に構築する AR 層（反射防止膜）に導電性を付与する試みや、ナトリウムの移動を阻害するため、ガラス表面に酸化チタンの表面処理を施した対策が報告されている[30,31]。PID 現象は、発電素子が機能しなくなり、突然発電が停止する。投資案件にもなっている太陽光発電システムの機能停止は致命的な製品欠陥となりうる。想定外の状況に対応するため、PID 試験条件は年々厳しさを増しており、通常印加されるシステム電圧である 1000V をはるかに超えるような電圧を印加する。

また、太陽電池が暴露される温湿度条件は、例として、85℃85％RH などの厳しい環境が挙げられる。このような厳しい環境に太陽電池モジュールを設置し、数百時間にもおよぶ電圧印加試験を課し、太陽電池の出力低下有無を確認する必要がある。

1-4　太陽電池用フィルム

1-4-1　太陽電池用フィルム概要

一部の薄膜系太陽電池（カバーガラスに発電層を有すもの）を除き、太陽電池にはほとんどの場合太陽電池用フィルムが用いられている。一般的なシリコン太陽電池モジュールの模式図を図 1-5 に示す。

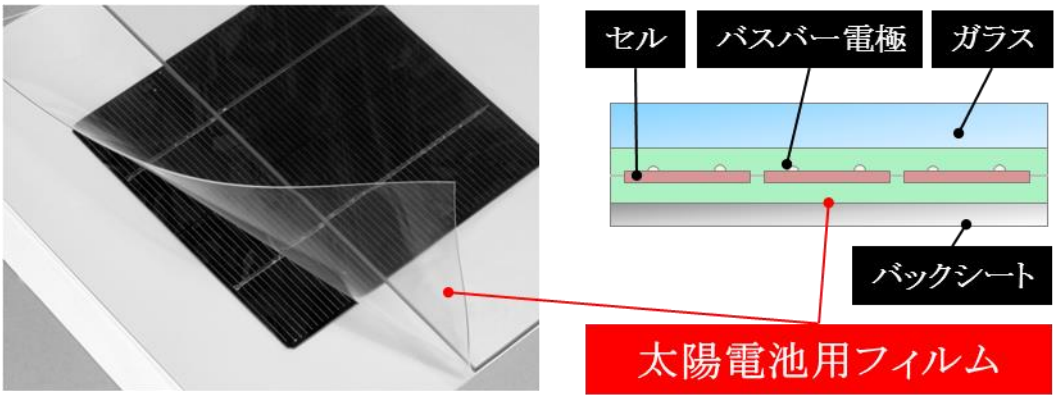


図 1-5　太陽電池モジュール断面図と太陽電池用フィルムの配置図

太陽電池用フィルムはシリコンセルを封止し、保護する目的で使用される。太陽電池用フィルムは 1 枚の太陽電池モジュールに 2 枚（表裏）使用され、シリコンセルの上下に 1 枚ずつ配置する。太陽電池用フィルムは熱可塑性樹脂をベースに、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、黄変防止剤等を含み、適宜要求性能によってその配合バランスを考慮する必要がある。ベースポリマーは太陽電池セルを保護する上で必要な物性を備えていなければならない。特に重要な要求特性は架橋特性、絶縁性（電流リーク防止）、接着性（様々な物質への接着力）、透明性（光線ロス防止）、耐久性（25 年使用前提）が挙げられる。

これらの特性を満たす材料には様々なものが挙げられるが、現在の主流は EVA である。EVA はエチレンと酢酸ビニルモノマーの重合により合成され、主骨格がポリエチレンでありながら、酢酸ビニル基がランダムに導入されたコモノマー共重合体であり、結晶性が低く、透明性が高い。さらに酢酸ビニルモノマー含有量により密度を制御することが可能であり、透明性や硬度、製膜方法に合わせた材料を選択することができる。基本性能や生産性を考慮し、現在は主に酢酸ビニルモノマー含有量が 26～33wt%の

製品が使用されている。

フィルム成形は押出機（T ダイ法）を用い、0.2～1.0mm 程度のシートを製造する方法が主流であり、カレンダー圧延法を用いて生産されることもある。

太陽電池用フィルムに用いられる EVA 以外の材料として、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリオレフィン（エチレンαオレフィン共重合体）、シリコーン、アイオノマー樹脂が挙げられ、それぞれの分子構造に由来する特性上、主流である EVA の性能を上回ることもある。特にこれらのポリマーは高熱、高温高湿環境、紫外線に対して耐性が高く、分子内に酸が発生する要素が含まれていないため、耐久試験での安定性が非常に高い。メタロセン触媒を用いて合成されたポリオレフィン樹脂は一般的なポリエチレンと比べると密度が低く、透明性が高かったが、太陽電池用フィルムに用いるには光線透過率などの基本性能が劣っていた。近年、高い透明性を示すグレード（低密度タイプ）が次々に上市され、EVA と比較しても遜色無いポリマーが登場している。シリコン樹脂は絶縁性が特に優れている。将来、太陽電池の高出力化に伴い、システム電圧が高くなってくることが予想されており、太陽電池用フィルムにも高電圧化に伴う発熱に耐える性能、また、高温時の絶縁リーク性能などを付与する必要が生じると考えられるため、電力ロス防止策として一層の活躍が期待される材料である。

Ethylene Vinyl Acetate

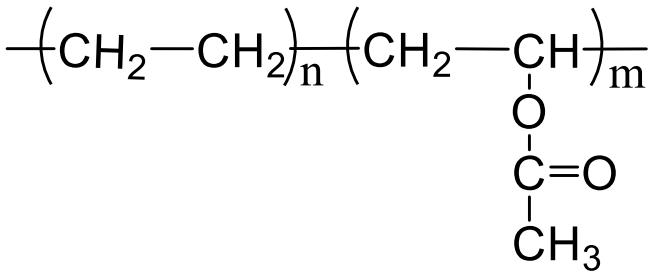
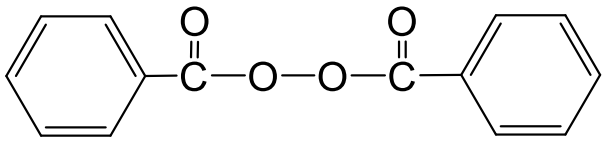


図 1-6　太陽電池用フィルムに用いられる EVA の分子構造

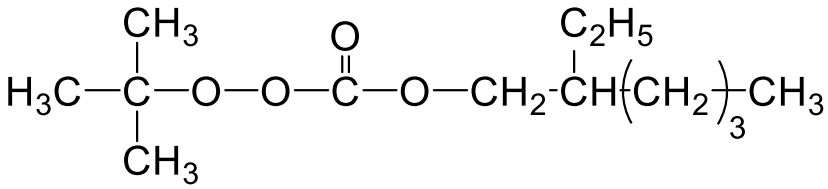
1-4-2　太陽電池用フィルムの架橋特性

架橋とはポリマー分子と分子を橋架けし、分子量を向上させ、耐久性や透明性などを向上させることである。太陽電池用フィルムに用いられる EVA はコモノマーである酢酸ビニル基の三級炭素がラジカルにより引き抜かれやすく、高い架橋特性を示す。ラジカル発生源には有機過酸化物（パーオキサイド）が用いられる。一般的な有機過酸化物の化学構造を図 1-7 に示す。

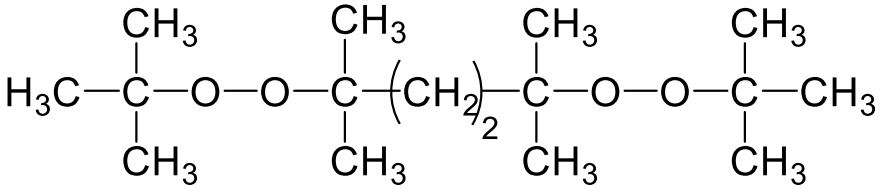
・ Dibenzoyl peroxide



・ t-Butyl peroxy-2-ethylhexyl monocarbonate



・ 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-buthlperoxy)hexane



・ 1,1-Di(t-hexylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane

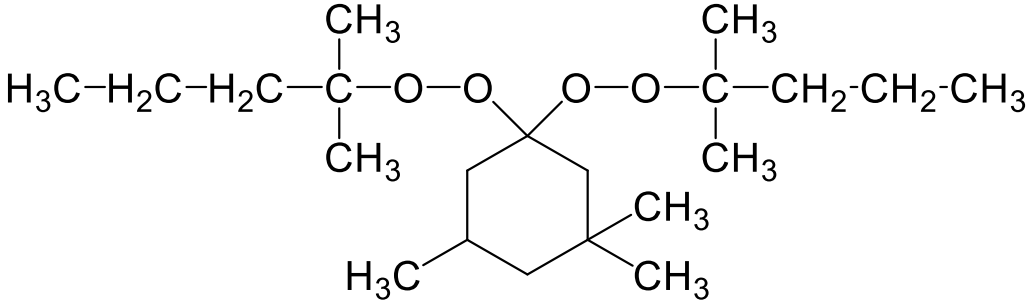


図 1-7　太陽電池用フィルムに用いられる代表的な有機過酸化物の分子構造

有機過酸化物の性能は水素引き抜き能や半減期温度でその反応性を分類することが可能であるが、ただ反応が速ければよいわけではない。有機過酸化物は自身の熱分解によってラジカルを発生させる。その生成物が過剰な熱反応でさらに分解すると、メタン、エタンなどのガス成分、メタノール、t－ブタノール、アミルアルコールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類など、多岐にわたる分解生成物が生じる。太陽電池は屋外で使用するため、その表面温度は70~80℃に達すると言われている。太陽電池フィルム内部に有機過酸化物由来の低沸点物質が多量に含まれると、太陽電池の温度上昇に伴い、沸点を越えたものから気化し、太陽電池モジュールに膨れが生じることがある [32]。膨れが生じた太陽電池モジュールの写真を図 1-8 に示す。これらより、膨れ現象の発生は太陽電池製造時の熱履歴が大きく寄与していることが考えられる。また、有機過酸化物の分解は紫外線でも起こるため、設置環境（紫外線の強い地域など）によっては、有機過酸化物が過度に分解し、膨れ現象が発生する可能性がある。



図 1-8　太陽電池モジュールに発生した膨れ現象

太陽電池フィルムの架橋状態はゲル分率法を用いて定量化する。ゲル分率とは、架橋させた太陽電池用フィルムをキシレン溶媒中（140℃）で 8 時間還流し、溶媒可溶分を取り除いた不可溶分の割合のことである。太陽電池フィルムに用いる EVA ポリマーは架橋することで分子量が増加し、溶媒であるキシレンに不溶になることを利用し、架橋度の指標とすることができる。通常 80%以上の数値が得られれば透明性や耐久性に優れた太陽電池用フィルムとなり、本指標を用いて生産現場でのプロセス異常有無確認検査にも用いられている。太陽電池用フィルムは架橋速度により二つのタイプ（スタンダードキュア/ファストキュア）に分類される。これらは、タイプ別に架橋速度が異なり [Appendix1-3]、スタンダードキュアは主に真空ラミネーターと加熱炉を用いる生産方式（2step 法）、ファストキュアタイプは真空ラミネーターのみを用いる生産方式（1step 法）に適用される。従来はバッチ式の 2step 法が主流であったが、真空ラミネーターに搭載されているヒーターの出力向上や、熱板温度分布ムラの改善により、ファストキュアタイプのハンドリングが格段に向上し、現在は 1step 法でほとんどの太陽電池モジュールが製造されている。



図 1-9　太陽電池製造用真空ラミネーター

1-4-3　太陽電池用フィルムの透明性

太陽電池は太陽光を活用した発電方式であるため、発電素子までの光路にある部材には高い透明性が求められる。太陽電池用フィルムは、多くの太陽光を発電素子へと届けるべく、高い透明性を持つポリマーが選択される。太陽電池フィルムの透明性を低下させる要因として、ポリマー内部の結晶散乱因子、分子構造に由来する光吸収が挙げられる。太陽電池用フィルムは主に有機過酸化物による熱架橋工程を経てポリマー分子間結合が行われ、三次元架橋構造を形成する。この分子構造変化は、ポリマー内部での結晶形成を阻害するとともに、自身の耐久性を向上させる。この熱架橋工程によるポリマー内部の分子状態変化を図 1-10 に示す。

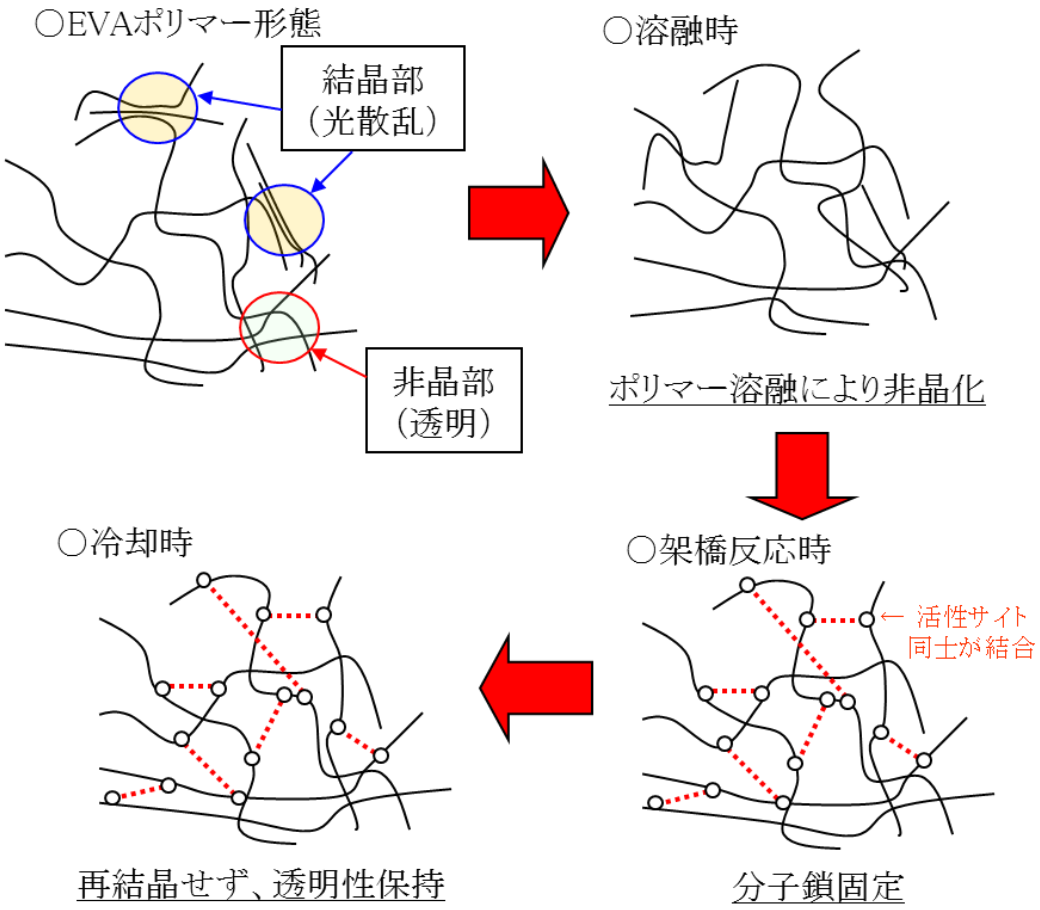


図 1-10　架橋構造形成によるEVAの分子構造変化

EVA ポリマーには結晶部と非結晶部（非晶部）が存在する。結晶部と非晶部は密度が異なるため、その界面で光散乱を生じることから光線透過率が低下する一因となっている。EVA ポリマーに含まれる結晶部は熱溶融時に完全融解し、非晶化する。この非晶ポリマーは冷却されると再結晶化し、光散乱の原因となる結晶を形成する。熱架橋工程において EVA 分子同士が三次元的に結合すると、再結晶化する際の分子運動に制約が生じ、結晶構造が形成しにくくなると考えられている。従って架橋構造を形成することで高い透明性を保持する太陽電池用フィルムとなる。このことから、太陽電池用フィルムには架橋タイプが用いられることが多いが結晶性が低く、透明性が高い、低密度ポリマーも選択することが出来る。

図 1-11 に、市販太陽電池フィルムの光線透過スペクトル（紫外線吸収剤有無）を示す。紫外線吸収剤は、太陽電池内部の部材保護（例：バックシートの黄変防止）を目的に太陽電池フィルム内部に配合することが一般的である。一方、バックシートなどの部材の耐久性が向上するとともに、紫外線吸収剤を省くことができる構成があるのに加え、紫外線吸収剤を除くことで太陽電池に到達する光を向上させることができるため、このタイプの太陽電池用フィルムは近年急速に普及している。

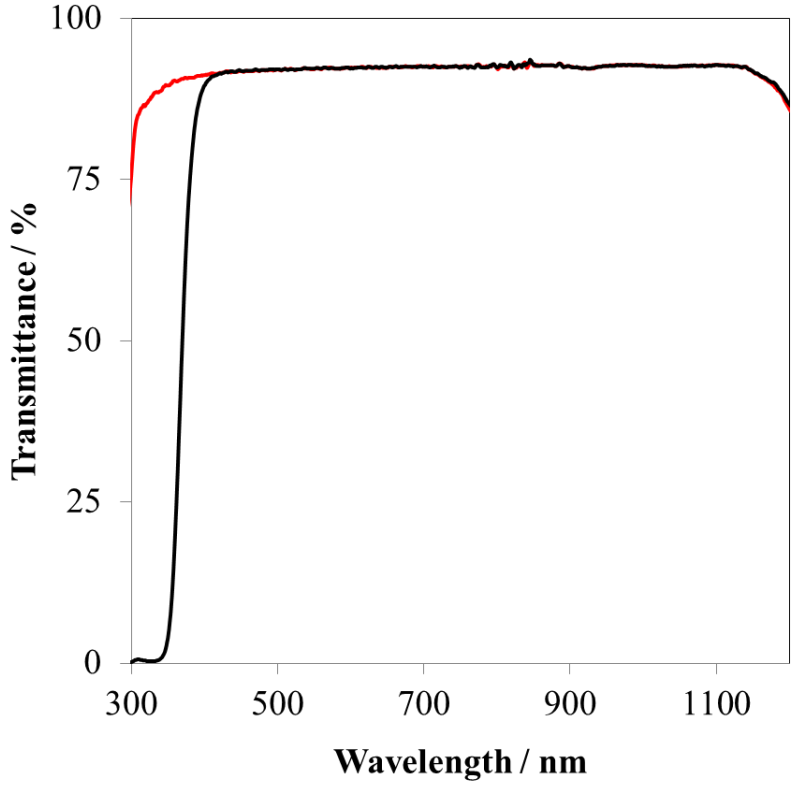


図 1-11　市販太陽電池フィルムの光線透過スペクトル
（赤：UVスルータイプ　黒：UVカットタイプ）

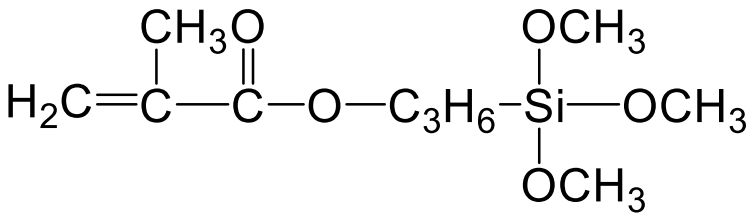
1-4-4 太陽電池用フィルムの絶縁性

太陽電池用フィルムの絶縁性は主に体積固有抵抗で議論される。太陽電池セル表面にはバスバー電極（銅箔）やフィンガー銀電極が張り巡らされ、光によって発生した電気を流し続けている。太陽光電池システムへの印加電圧は 600V～1000V であるため、電気が流れている電極やセルに直接触れる太陽電池用フィルムには、高い絶縁性が求められている。太陽電池用フィルムの体積固有抵抗は過去に $10^{12}\Omega\cdot cm$ 台の商品も販売されていたが、絶縁性を担保し、安全性を高めるために現在は 10^{14}～$10^{15}\Omega\,cm$ に設計されている。近年、発電素子の高出力化が進んできているのに伴い、さらなる高絶縁性が求められる可能性が高い。体積固有抵抗は基本的にベースポリマー物性が強く反映する傾向があるため、高抵抗タイプを選択する場合は、$10^{16}\Omega\cdot cm$ 以上の体積固有抵抗を持つシリコーンポリマーが用いられる。また、エチレン α オレフィン共重合体で $10^{17}\Omega\cdot cm$ の体積固有抵抗を持つベースポリマーも登場している。また、従来困難と思われていたが、EVA 系太陽電池用フィルムに添加剤を加えることにより $10^{16}\Omega\cdot cm$ の体積固有抵抗を達成する方法も報告されている[33]。

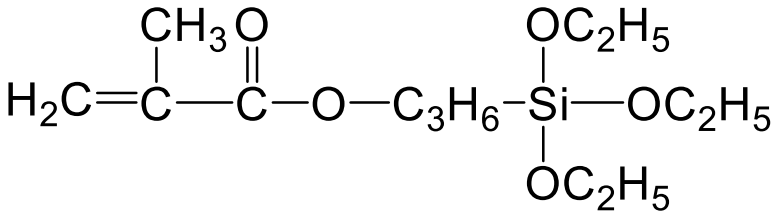
1-4-5 太陽電池フィルムの接着性

太陽電池用フィルムはシリコンセルの上下に配置されるため、様々な部材とその境界を接する。そのため、発電素子を保護するために自身と接着させなければならない部材が多数存在する。ガラス、発電素子(シリコン、薄膜等)、バスバー電極（半田付き銅箔）、バックシート（フッ素フィルム、PETフィルム等）が代表例として挙げられる。太陽電池用フィルムに用いられる EVA ポリマーは、極性を持つため、密着性は高いが、共有結合を作るような強固な接着力を発現することはできない。様々な部材と接着させるため、太陽電池フィルムにはシランカップリング剤を配合させ、各部材との接着を行う。図 1-12 に代表的なシランカップリング剤の分子構造を示す。シランカップリング剤は、複数のメトキシ基やエトキシ基を有す加水分解基、ビニル、アクリル、メタクリル構造を持つ反応基、両者をつなぐ主鎖構造の三つの分子構造で構成されている。加水分解基は自身の加水分解により脱アルコール反応により、被着体側との共有結合を形成する。一般的にメトキシ基の方がエトキシ基より反応性が高く、エトキシ基の方が縮合による失活が小さい。反応基は、二重結合が開裂し、ポリマー主鎖にグラフトし、共有結合を形成する。この場合、架橋反応に用いる有機過酸化物から発生するラジカルの助けが必要である。また、有機過酸化物を用いない場合はポリマーを高温にすればグラフト反応は発現するが、EVA の場合は 190℃付近でポリマーへのグラフトが可能となり接着開始が進む。

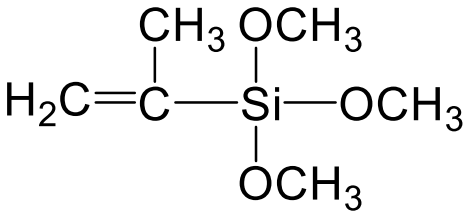
・ メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン



・ 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン



・ ビニルトリメトキシシラン



・ ビニルトリエトキシシラン

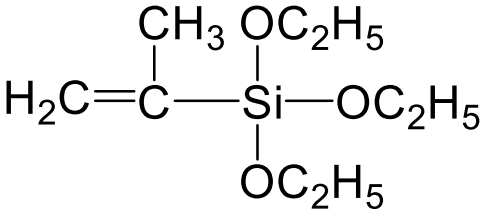


図 1-12　代表的なシランカップリング剤の分子構造

図 1-13 にシランカップリング剤による接着機構を示す。シランカップリング剤はバルク内の水分を用い、自身が加水分解することで各部材との間に共有結合を形成する。ポリマー、ガラスそれぞれとシランカップリング剤が共有結合することにより、ガラスとポリマー間に接着力が発現する。被着体がバックシート（PET など）の場合はプライマー層やポリエステルとの間に共有結合を形成していると考えられる。これらの接着反応が、長期間にわたり保持されることで水分の浸入を防止し、高い絶縁性能を保持することが出来る。

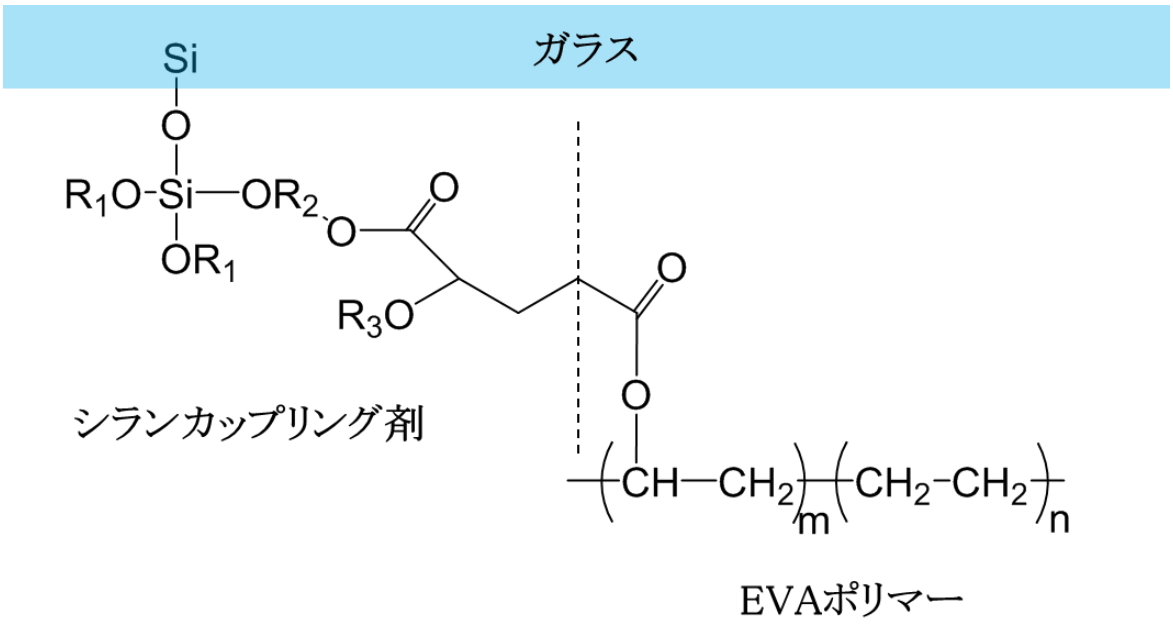


図 1-13　太陽電池用フィルムの推定接着機構

1-4-6 太陽電池用フィルムの耐久性

現在、生産販売されている太陽光発電システムの保証期間は 20 年～25 年であり、さらに長期化する傾向にある。そのため、太陽電池モジュールの耐久性に関する調査が広く行われている [22]。日本の太陽電池は世界的に歴史が古く、実稼働で 30 年を超える実績を持つものもある。太陽電池用フィルムは発電の基盤となる発電素子（セル）と接しているため、良くも悪くも発電性能を左右する。特に EVA はその分子構造上、酢酸を発生する可能性がある。ポリマーの加水分解により酢酸ビニル基から酢酸分子が脱落し、ポリマーに含まれる水分を介してプロトンを発生すると考えられる。また、紫外線照射によっても酢酸が発生する [AappendixA-4]。太陽電池の性能確認試験である高温高湿耐久試験（85℃85％RH）後の太陽電池モジュールから、かなり強い酢酸臭がすることから、この現状把握は重要である。系内に酸が発生することで発電素子内の金属部品が腐食し、内部抵抗が増加することで発電量が低下する [34,35]。各種試験環境（高温高湿）における EVA の酢酸発生量を測定すると、高温側かつ高湿側に負荷を高めると加速度的に増加していくことがわかる [AppendixA-3]。これらの環境試験は実環境と比較すると厳しい条件であるが、市場環境でも酢酸が発生することがある。

この高温多湿試験の 85℃85％RH 条件は実際の屋外環境下では起こりえない過酷な条件であるが、長期間にわたる使用を保証するための認証試験として義務付けられおり、フィルムの仕様はこれを克服するものでなくてはならない。高温高湿試験対策として、EVA を用いた太陽電池用フィルムでは中和剤として無機フィラーを用い、発生した酢酸を中和、捕捉することでフィルム系内の酸環境を中和し、太陽電池の出力低下を抑制する手法が提案され既に工業化が達成されている [36,37]。これらの無機フィラーは EVA との屈折率差があるため、多量添加が難しいことから中和性能と透明性を両立させることが重要である。また、有機系の受酸剤を用い、酸劣化に対する耐久性を向上させる取り組みも公開されている [38]。

このことから、太陽電池用フィルムは数多くの要求性能が求められる中、現在までに殆どの太陽電池に搭載され長期間の実績を蓄積している。今後は、さらに高い耐久性、発電性能を向上させるような高機能化商品の誕生が求められている。

1-4-7 太陽電池フィルムの貯蔵安定性

太陽電池用フィルムは有機過酸化物を配合し、熱を加えることで分子が架橋し、ポリマー全体の分子量が増加することにより耐久性や透明性を付与する設計となっている。一般的な樹脂製品と異なるのは太陽電池の生産場所で熱を加え、硬化させる必要があるということである。すなわち、硬化に用いる有機過酸化物を含んだ状態で梱包、輸送、保管を行う必要がある。日本製や中国製の太陽電池用フィルムを欧州や米国に出荷する場合、通常船便が用いられるが輸送期間はおおむね1～2ケ月かかる。特にアジアから欧州へのほとんどの航路は赤道を通過するため、コンテナ内部の温湿度は気温 40℃、湿度が 80％RH 近くになることもあり、揮発性の高い有機過酸化物、シランカップリング剤を含む樹脂組成物である太陽電池フィルムには非常に厳しい環境であるといえる。また、到着後も屋根の無いコンテナヤードに保管されている期間はさらに温度が上がることがある。そのため太陽電池用フィルムは貯蔵安定性試験とよばれる保管試験を実施している。輸送の上限温度を想定し、40℃90％RH の恒温高湿槽を用いることが多い。実際の梱包形態に適合したパッケージングを施し、数週間～数カ月間貯蔵保管を行う。指定期間保管した後、架橋剤やシランカップリング剤揮発による架橋特性、接着特性の低下推移を経時で測定する。太陽電池用フィルムが保管されている場所の温度が高くなると、有機過酸化物がポリマー系内から飛散し、架橋速度が低下するため太陽電池モジュールの生産性が低下することを意味する。また、高湿条件下では、シランカップリング剤が加水分解して接着機能が低下する。これが原因でガラスと太陽電池用フィルムが剥離するケースも考えられる。また、太陽電池用フィルムに用いられる EVA は一般的に融点が 70℃付近であるが、軟化開始は 40℃付近で起こるものもある。すなわち、EVA は気温が高くなるとべたつき始め、積層している場合は複数の EVA シートが一体化してしまうこともある（ブロッキング現象と呼ぶ）。この対策として輸送コンテナを温湿度管理が可能なコンテナ（リーファーコンテナ）の採用や、軟化開始温度の高い EVA グレードを用いるなどの工夫が必要である。

市販の太陽電池フィルムには使用期限があり、未開封の状態で 6~12 ヶ月以内に使用することが求められている。貯蔵安定性試験は、生産から輸送、顧客での保管を想定し、使用想定期間の数倍の試験期間を実施する必要がある。

1-5　希土類とは

1-5-1　希土類元素とは

希土類元素とは、周期表第 3 属に属する Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）に、ランタノイド元素と呼ばれる 15 元素を加えた 17 種類の元素で構成されている。図 1-14 に周期表を示す。希土類元素は、レアアースと呼ばれているが、比較的埋蔵量の多い元素として知られており、磁石、照明、モーター等、多くの産業で用いられている。希土類金属イオンは、4f 軌道に起因する発光を示し、その発光スペクトルの半値幅が狭く、非常に色純度の高い発光が特徴である [39,40]。そのシャープな発光を生かし、レーザーやディスプレーへの応用も検討されている。 ただし、希土類イオンそのものだけでは吸光係数が低すぎるため、工業的な発光材料としては機能が十分とは言えなかった。

^{21}Sc														
^{39}Y														
^{57}La	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	^{71}Lu

図 1-14　希土類元素

1-5-2　希土類錯体とは

希土類錯体は希土類イオンと π 共役有機配位子から構成され、配位子の吸収バンドにおいて大きな吸収断面積を持ち、励起、発光バンド間のストークスシフトが大きいことが特徴である。希土類錯体は一般的に有機配位子を持つものが多く、中でも芳香族配位子を分子構造内に有する希土類錯体は、π-π^*遷移の吸収を持つことから、光増感配位子となりうる。配位子はあたかも光捕集アンテナとして機能し、その吸光係数は希土類イオンの $10M^{-1}cm^{-1}$ に対し、約 $10,000\ M^{-1}cm^{-1}$ 以上となる。希土類イオンそのものの約 1,000 倍に達し、希土類イオンの発光強度を大幅に増大させることができる[41-44]。このことにより、弱点だった発光機能が改善されることとなり、 希土類錯体は発光性金属錯体の応用（光学材料、有機 LED、医療向け蛍光センサー）に関し、大きな関心が寄せられ[45-51]、さらに EL デバイス、レーザー、バイオセンサー向けの魅力的な発光材料として評価されている[52-54]。Bünzli と Parker は、様々なタイプの発光希土類錯体について調査した結果を報告している[55,56]。

近年、高い発光量子効率、放射速度定数を持つ発光性 Eu（III）、Tb（III）、Yb(III), Nd(III)錯体に関する報告がなされ、[57-63]、多くの発光性希土類錯体に関する研究が報告されている[64-88]。配位子の分子構造をコントロールすることで、吸収波長帯を変化でき、中心に配置する希土類元素の種類を変えることで発光色をも変えることができる（Tb：緑色発光、Eu：赤色発光、Yb：近赤外発光）。

また、Miyata、Hasegawa らが開発した Eu と Tb を組み合わせた希土類ポリマー錯体は錯体の温度により、エネルギー移動状態が異なることを利用し、発光色が変わる希土類錯体の開発に成功した[89]。一部の錯体は工業化され、製造販売されている。

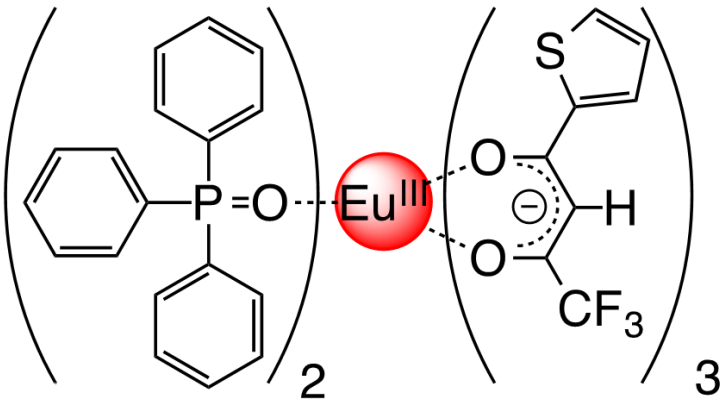


図 1-15　工業化された希土類錯体の例（$Eu(tta)_3(TPPO)_2$

希土類錯体は、特徴的な発光特性に注目が集まるが、様々な材料との組み合わせが可能であることにも注目したい。溶剤に可溶であることに加え、汎用的な高分子材料（プラスチック）と相溶、または微分散させることができる。希土類錯体をプラスチック材料と組み合わせた例を図 1-16 に示す。鮮やかな発光を示す希土類錯体を様々な形に加工できるプラスチックに導入することで多くのバリエーションが生まれ、工業材料、デザイン関連部品など、多彩な用途を持つことになる。



図 1-16　希土類錯体を用いた発光プラスチックの例

このことから、希土類錯体は様々な工業製品に応用され、商品化が進められている。例えば、一部の波長帯を吸光し、発光を示す偽造防止インクは見た目ではわからないが、特定光源下で文字や絵柄を浮かびあがらせることができ、偽造防止に使用できる。これらは、インクのみならず、溶剤に希釈してスタンプなどにも用いられる。作成した文書に見えないスタンプを押すことにより、コピー偽造の判別に使用できる。また、テーマパークなどで一時外出をする際、ブラックライトで発光する希土類錯体や色素を含むスタンプを押し、すりかわりや紛れ込み者の識別を短時間で行うことができる。これらの他にも、シャープな発光を利用して印刷用インクを作成し、ブラックライト照射で鮮やかな印刷媒体を作成することも可能である。日焼けの原因となる短波長紫外線で励起し、紫外線の強さによって発光が変化する紫外線テスターも市販されている。これらの商品は希土類錯体の機能を生かした特徴的な製品であるが、メリットだけでなく、デメリットも存在している。代表的な技術課題として、加工安定性と耐久性が挙げられる。

加工安定性とは樹脂加工に伴う様々な外乱に対する安定性を指す。希土類錯体を溶剤に溶解させ、分散させる場合は、溶媒中での分解や極性による発光特性の変化が無ければ問題は無い。樹脂加工中に希土類錯体を分散させる場合は樹脂の溶融混練過程に耐える必要がある。例えば最も汎用的な樹脂である低密度ポリエチレンを例に取ると、融点は 100～120℃であり、押出加工などでは 200℃程度の設定温度で加工されることが多い。ポリプロピレンの場合は融点 170℃、加工温度は 250℃程度で行われている。希土類錯体を分散させたい樹脂に対し、その加工温度に耐えうる分子構造を持たない限り、希土類錯体含有成形体として成り立たない。樹脂はポリエチレンやポリプロピレンのほかに、PET、ポリスチレン（PS）、ポリアミド（PA）、エチレンと極性モノマーの共重合体、アクリル樹脂など多岐にわたり、それぞれ融解温度、加工温度が異なる。また、加工方法も押出成形、射出成型など数種類存在し、同じ樹脂を使用するにしても、樹脂加工中の最高到達温度や成形機内の滞留時間が異なるなど、熱履歴も変わる。さらに使用する樹脂の分子構造によっては極性を有し、分解物による悪影響が出る場合もある。また場合によっては有機過酸化物などの硬化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤など、様々な添加剤と共存しなければならない。よって希土類錯体を樹脂製品に応用する場合は、使用する樹脂材料の加工条件についても詳細に調査を行い、希土類錯体との組み合わせを考慮しなければならない。

耐久性とはある使用環境においてどの程度正常な機能を維持できるかの能力である。量産化されている希土類錯体の多くは熱や光に対する耐久性が低いものが多い。主に室内用途で用いられている希土類錯体の発光そのものは強いが、光照射を行うとその機能を失うことがある。印刷用インク（偽造防止インク等）は秘密文書などに用いられることから、光に当たるとしてもほぼ紫外線が含まれていない蛍光灯下で短時間だけ光にさらされるのみであり、特に問題視されることはなかった。その他の商品も主に室内で用いられるものや屋外でも短時間限定で用いられるものがほとんどである。特徴的な発光特性を有す希土類錯体であるが、一般的な工業製品へ応用するには、耐久性の低さが普及のネックになっているとも考えられる。有機物を分解させる紫外光や高温条件に強い希土類錯体があれば、その用途は無限の広がりを示すと考える。

1-6 波長変換型太陽電池フィルム

1-6-1 波長変換型太陽電池フィルムの適用

太陽電池用フィルムを用いて発電効率向上（発電量の向上）させるには、フィルム自身の透明性を向上させ、太陽電池に到達する光を増加させることが必要である。しかし、現在最も汎用的に使用されている太陽電池用フィルムは透明性が極限まで高められており、透明性改良余地があまりにも少なく、単純に厚みを薄くするなどの方策が主流となっており、主だった研究はなされていない。図 1-2 に示したように、太陽電池は短波長領域の分光感度が低く、可視光から近赤外光光領域に高い感度を示す。太陽電池はその分光感度分布に偏りがあることから、太陽光に含まれる低感度帯の光を高感度帯の光に変換し、入射光と分光感度のミスマッチを解消することで太陽電池の効率を向上させることができると考えた。この方策を達成するためには、波長を変換することのできる材料を太陽電池モジュールに適用させることが必要である。波長変換型太陽電池用フィルムの概念を図 1-17 に示す。

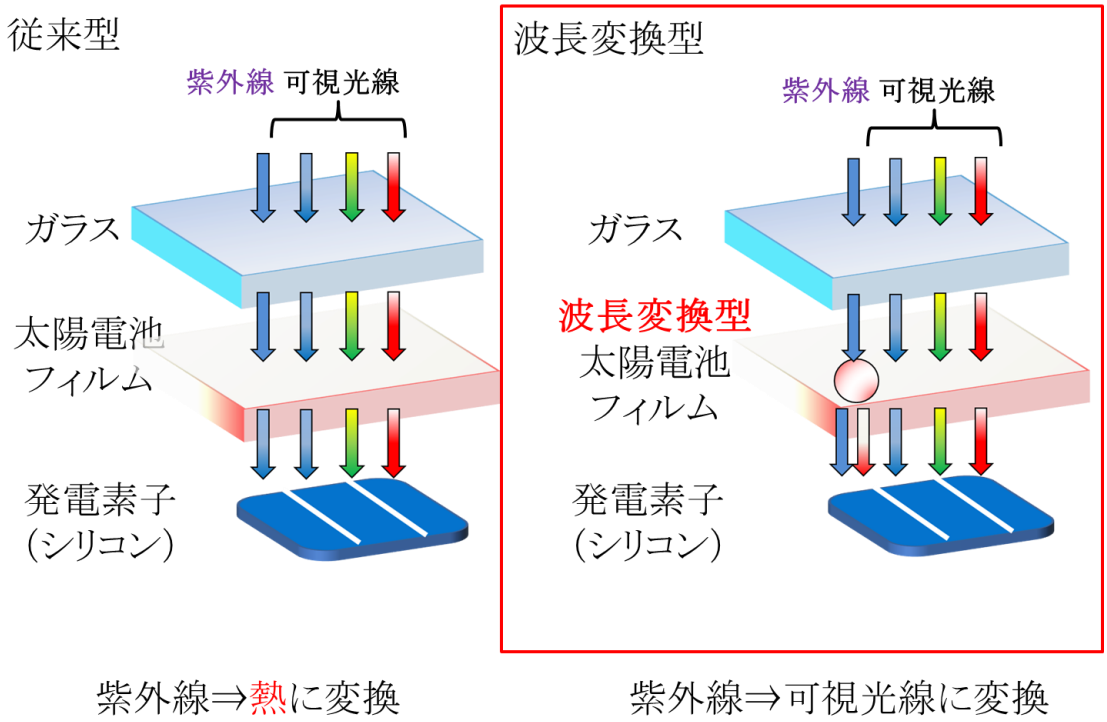


図 1-17 波長変換型太陽電池用フィルムの概念

波長変換材料の種類は希土類錯体、無機蛍光体、有機色素などが挙げられ、アップコンバージョン型、ダウンコンバージョン型、ダウンシフティング型に分類され、高エネルギーの短波長光を低エネルギーの長波長光にシフトするダウンシフティング方式が一般的である。これは地球上に降り注ぐ太陽光の強度レベルで発光分子が励起し、発光することが求められているからである。これらの材料を太陽電池フィルムや表面へのコーティング等で太陽電池に導入し、太陽電池の効率改善を行った例が多く報告されている。例えば、Hong らは $KMgF_3$:Sm 単結晶板を CdS/CdTe 太陽電池上に載せることで、300～500nm 領域の波長域に発光によって現れる新たな感度帯を出現させた[90]。また、Krampaftis らは EVA フィルムに有機色素を含有させた紫色発光層を用い、多結晶シリコン太陽電池の変換効率を 0.18％向上させた[91]。Danos らも有機色素を用いて黄色発光層を構築し、CdTe 太陽電池の短絡電流密度が 1.88mA/cm^2 向上した[92]。磯らはソーダガラス上に $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ナノ発光体の薄膜層を設け、単結晶シリコン太陽電池の発電効率を 3.19%向上させた[93]。

本研究では特に太陽電池が活用しにくい紫外線（UV 光）を選択的に、効率良く吸収し、ストークスシフトが大きいという特徴を生かした希土類錯体の適用に注目した。希土類錯体はシャープな発光を持ち、Tb（緑）、Eu(赤)、Yb（近赤外）といった多彩な発光を中心金属で制御することができる。

Adachi、Machida らは、Eu（III）、Tb(III)ビペリジル錯体を含むポリマーフィルムを用い、初めて希土類錯体を太陽電池に応用した[94]。さらに Eu(III)錯体を ORMOSIL (Organically Modified Silica) に導入し、集光型太陽電池の電流値を改善させた[95]。Liu らは Eu(III)錯体を PVA（Poly Vinyl Alcohol）へドープし、結晶系シリコン太陽電池の電流値を 1.5%向上させた[96]。Fukuda らはゾルゲルガラスに封入した $Eu(tta)_3phen$ (tta: trifluoromethylthienylacetylacetonate, phen:1–10, phenanthroline)を使用した波長変換層をシリコン太陽電池に応用し、変換効率向上を行った[97]。瀬川は波長変換材料として、Eu(III)錯体を EVA フィルムに配合、シリコン太陽電池の効率改善について検討した結果、太陽電池の出力が 254.3 kWh から 257.2 kWh に向上した[98]。河野は、$Eu(tmhd)_3$ (tmhd: tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5 heptanedionate) 錯体を含む EVA フィルムを用い、CdS/CdTe 太陽電池において、320nm から 450nm の波長領域における光エネルギー変換効率の改善を行った[99]。Chen らは Eu(III)錯体を EVA フィルムに添加し、結晶系太陽電池の発電効率を 0.32%向上させたが、その濃度が高くなると逆に発電効率が下がることを見出した[100]。現在、発光材料である Eu(III)錯体を含む太陽電池用フィルムは素子として理論効率に近づきつつあるシリコン太陽電池や CdTe 太陽電池の発電効率向上を、「部材」として採用することで達成することが出来るため、非常に大きな期待が寄せられている。

1-6-2 波長変換型太陽電池フィルムの課題

これまで述べてきたように波長変換型太陽電池フィルムを用いた太陽電池の発電効率改善について多くの事例が報告され、効率改善に関しては多くの期待が持てる報告がなされている [95, 101-103]。近年、各太陽電池メーカーは効率を競い、自宅で発電効率を常にモニターするなど、発電効率に対する関心は高い。さらに太陽電池は住宅のみならず、メガソーラーを中心とした発電所案件にも用いられ始め、発電効率の高さを競うだけでなく、その規模の大きさから発電量の安定感、長期稼働にも大きな注目が集まっている。さらにメガソーラーは小規模から大規模なものまで投資案件として扱われることもある。これらは最低利回りを保証するため、発電量を利息のように扱っている。よって発電効率が高い太陽電池システムは初期投資が高くても採用されることがあるが、さらに発電効率を長期間にわたり維持することが求められる。現在のところ太陽電池システムは 20年保証が半ば義務付けられており、中には 25 年以上の保証期間を設けるメーカーも存在する。その性能認証に対して厳しい試験環境下、かつ長期間の試験が行われていることは既に述べている。波長変換により、太陽電池に高い発電効率改善効果を付与するとともに、その波長変換機能が保証期間に相当する長期間にわたり機能することが非常に重要である。紫外線照射下や耐熱環境下において、色素や希土類錯体を用いた太陽電池フィルムの発光は数十分から数日で低下するものが多く、長いものでも数カ月も経過すると発光が観察されなくなり、耐久性に関して大きな課題を抱えている [104-108]。発光を維持することができず、発光量が低下してしまうと波長変換方式により得られた太陽電池の効率向上効果が、一定期間以上保持出来ないこととなる。発電効率を高く、かつ維持するためには、太陽電池モジュールに想定される各種外乱（紫外線、温度、湿度）に対し、より安定で強固な分子構造を持ち、発電効率に寄与するべき高い量子効率、発光強度の強い理想的な発光材料を探求し、選択しなければならない。

1-7 本研究の目的

本研究の目的は発電効率向上効果に優れ、かつ過酷な環境下で使用される太陽電池の部材として高度な耐久性を示す、波長変換型太陽電池用フィルムを創生することである。光、熱に安定な構造を持つ Eu(III)錯体を選択することから始まり、最終的には高耐久型錯体である、Eu(III)ポリマー錯体への技術拡張を行った。また、錯体保護を行う目的で PMMA 保護層（ビーズ）化技術を導入し、耐久性の向上を図った。PMMA は様々な物質から物理的な保護を行うとともに、疎水モノマー共重合化による耐水性向上を図った。これらを技術的に構築し、波長変換型太陽電池フィルムの配合部材として用い、太陽電池としての出力向上検証を行った。

1-8 本論文の構成

本論文は全五章で構築され、各章の概要について以下に記載する。

第一章は、太陽電池の種類に始まり、耐久性（認証）や発電効率の現状について解説を行った。また、本研究の議題でもある太陽電池用フィルムの材質、使用方法や機能付与についての概念を示した。次に波長変換型フィルムとしての応用に触れ、その期待される効果と課題について言及した。

第二章は、光、熱耐性の高い Eu(III)錯体を選定した発光性 PMMA ビーズの調製を行い、従来用いられていた Eu(III)錯体と比較し、その耐光性や耐熱性向上効果について評価を実施した。またこの発光性ビーズを用いた波長変換型太陽電池フィルムを作成し、シリコン太陽電池の出力向上効果について評価、検討を行った。

第三章は、第二章で用いた発光性 PMMA ビーズに対し、製品保管状態や、湿熱耐久試験（85℃85%RH）環境における発光強度低下挙動に着目し、その推定劣化メカニズムから、保護層である PMMA への耐水性コモノマーの導入、及びビーズ内部での酸発生源の除去に関する配合設計を行った。得られた PMMA コモノマービーズを用い、耐湿熱性能の向上について検討を行った。

第四章は、従来型の希土類錯体に対し、高耐熱型希土類ポリマー錯体を選定することにより、耐光性や耐湿環境下における耐久性を大幅に高める検討を行った。希土類錯体の選定は、UV 照射環境下における錯体分子構造変化追跡から、劣化に対して強固な分子構造を選定した。また、高温になりやすいシリコン太陽電池を想定し、PMMA 保護有無による発光強度温度依存性についての評価を行い、太陽電池の動作温度領域での発光優劣に関する見解を得た。さらに従来型の Eu(III)錯体や、発光領域（色）が異なる Tb、Yb を用いた錯体と比較した太陽電池出力評価を実施した。

第五章は、本論文の内容を総括した。

1-9 引用文献

1. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature,* **1991**, 353, 737-740.
2. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050-6051.
3. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **2012**, 338, 643-647.
4. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature,* **2013**, 499, 316-319.
5. M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature,* **2013**, 501, 395-398.
6. V. Aroutiouhian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, K. Touryan, *J.Appl.Phys.*, **2001**, 89, 2268-2271.
7. A. J. Nozik, *Pysica E*, **2002**, 14, 115-120.
8. A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4007-4015.
9. H. L. Weng, H. Y. Ueng, C. P. Lee, *Phys. Status Solidi A*, **2015**, 212, 369-375.
10. A. Luque, A. Martí *Physical Review letter*, **1997,** 78, 5014.
11. M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2015**, 23, 1-9.
12. M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. F. Beloto, C. A. S. Ramos, *Surf. Coat. Tech.*, **1998**, 106 117-120.
13. M. Tavakoli, K. Tsui, Q. Zhang, J. He, Y. Yao, D. Li, A. Fan, *ACS Nano,* **2015**, 9, 10287-10295.
14. J. Schmidt,y, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *Prog. Photocolt: Res. Appl.*, **2008**, 16, 461-466.
15. C. Kranza, S. Wyczanowskia, U. Baumanna, S. Dorna, S. Queisserb, J. Schweckendiekb, D. Pyschb, T. Dullwebera, *Energy Procedia*, **2014**, 55, 211-218.
16. A. Metz, D. Adler, S. Bagus, H. Blanke, M. Bothar, E. Brouwer, S. Dauwe, K. Dressler, R. Droessle, T. Droste, M. Fiedler, Y. Gassenbauer, T. Grahl, N. Hermert, W. Kuzminski, A. Lachowicz, T. Lauinger, N. Lenck, M. Manole, M. Martini, R. Messmer, C. Meyer, J. Moschner, K. Ramspeck, P. Roth, R. Schönfelder, B. Schum, J. Sticksel, K. Vaas, M. Volk, K. Wangemann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, 120, 417-425.
17. N. Wang, T. Kuo, Y. Tsai, S. Lin, P. Hung, C. Lin, M. Houng, *Sol. eng. mater. Sol. cells.* **2004**, 82, 331-344.
18. V. Sharma, S. S. Chandel, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2013**, 27, 753-767.

19. IEC 61215: Crystalline silicon terrestrial ohotovoltaic module.
20. 本間精一，プラスチックス，**2004**，55(4) 143-152.
21. The TRC News, **2010**, 110, 23-26.
22. A. Masuda，*J. Vac. Soc. Jpn.*，**2012**，55，520-528.
23. 増田淳，フジコー技報, **2013**, 21, 17-22.
24. *PV eye*, **2012** 年 12 月号
25. D. Lausch，V. Naumann，O. Breitenstein，J. Bauer，A. Graff，J. Bagdah，C. Hagendorf，*IEEE J. Photovolt.* **2014**，4，834-840.
26. D. Lausch，V. Naumann，A. Graff，A. Hahnel，O. Breitenstein，J. Bauer，C. Hagendorf，J. Bagdah，*Energy Procedia.* **2014**，55，486-493.
27. V. Naumann，C. Hagendorf，S. Grosser，M. Wemer，J. Bagdah，*Energy Procedia*，**2012**，27，1-6.
28. V. Naumann, D. Lausch，S. Grosser，M. Wemer，S. Swatek，C. Hagendorf，J. Bagdah，*Energy Procedia*，**2013**，33，76-83.
29. V. Naumann, D. Lausch，A. Hahnel, J. Bauer，O. Breitenstein，A. Graff，M. Werner，S. S watek，S. Grober，J. Bagdahn，C. Hagendorf，*Sol. Energy Mater. Sol. Cells*，**2014**，120，383-389.
30. K. Mishina，A. Ogishi，K. Ueno，T. Doi，K. Hara，N. Ikeno，D. Imai，T. Saruwatari，M. Shinohara，T. Yamazaki，*J. J. App. Phys*，**2014** 53 1-4.
31. K. hara，H. Ichinose，T. Murakami，A. Masuda, *RSC Adv.* **2014**，4，44291-44295.
32. *The TRC News*，**2012**，115，25-27.
33. 特開 2016-117893
34. M. D. Kempe, G. J. Jorgensena, K. M. Terwilligera, T. J. McMahona, C. E. Kennedya, T. T. Borekb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*，**2007**, 91, 315–329.
35. C. Peike, S. Hoffmann, P. Hulsmann, B. Thaidigsmann, K. A. WeiB, M. Koehl, P. Bentz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, 116, 49-54.
36. 特許第 5385896 号
37. 特許第 5395816 号
38. 特許第 4863812 号
39. 長谷川靖哉，光アライアンス, **2009**, 12, 17-20.
40. G. A. M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **1996**, *37*, 111-149.
41. 長谷川靖哉，細川陽一郎,中嶋琢也著，光ナノ化学への招待，**2010**.
42. 佐々木陽一,石谷治著，金属錯体の光化学，**2007.**
43. 長谷川靖哉,柳田祥三著，光る分子の底力，**2005**.

44. L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, Coord. *Chem. Rev.*, **2010**, 254, 487-505.
45. G. Blasse, B. C Grabmaier, *Luminescent Materials, Springer-Verlag, NewYork*, **1994**.
46. A. Vogler, H. Kunkely, Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States, in: H. Yersin (Ed.), *Topics in Current Chemistry, Transition Metal and 511 Rare Earth Compounds*, vol. 213, Springer-Verlag, New York, **2001**.
47. R. Gao, D. G. Ho, B. Hernandez, M. Selke, D. Murphy, P. I. Djurovich, M. E Thompson, *J. Am. Chem. Soc*., **2002**, 124, 14828–14829.
48. J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J.C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem*., **2005**, 44, 1713–1727.
49. X. -M. Yu, G. -J. Zhou, C. -S. Lam, W. -Y. Wong, X. -L. Zhu, J. -X. Sun, M. Wong H. -S. Kwok, *J. Organomet. Chem*., **2008**, 693, 1518-1527.
50. B. K. Kaletas, R. M. Williams, B. Konig, L. De Cola, *Chem. Commun.*, **2002**, 521, 776–777.
51. S. S. Sun, A. J. Lees, P.Y. Zavalij, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3445–3453.
52. M. Tropiano, N. L. Kilar, M, Morton, H. Rahman, J. J. Davis, P.D. Beer, S. Faulkner, *J. Am. Chem.* Soc., **2011**, 133, 11847–11849.
53. L. D. Carlos, Rute A.S. Ferreira, Veronica de Zea Bermudez, Beatriz Julian-Lopez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 536–549.
54. S. V. Eliseeva, Jean-Claude G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189–227.
55. Jean-Claude G. Bunzli, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2729–2755.
56. D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1977–2010.
57. Y. Hasegawa, Y. Kimura, K. Murakoshi, Y. Wada, J. Kim, N. Nakashima, T. Yamanaka, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 10201–10205.
58. K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida, Y. Wada, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 3029–3037.
59. Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, H. Kawai, T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 803–807.
60. K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 521–528.
61. S. Kishimoto, T. Nakagawa, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 82, 148–154.
62. K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6413–6416.

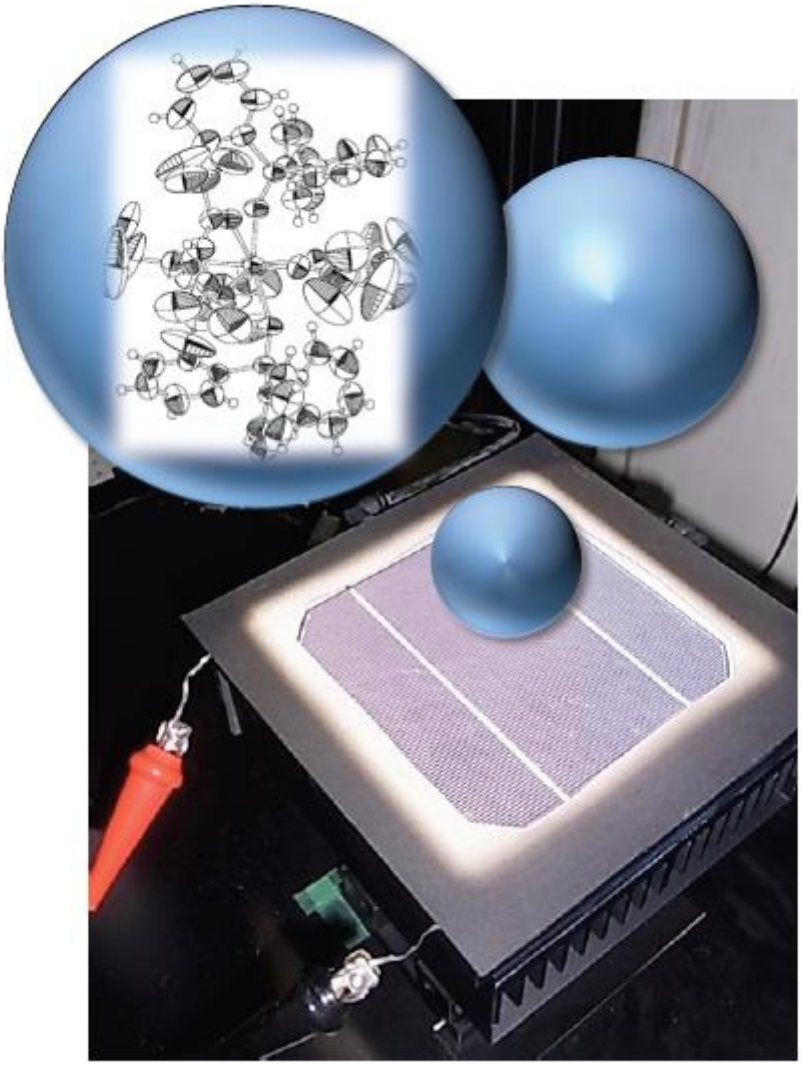
63. H. Kawai, C. Zhao, S. Tsuruoka, T. Yoshida, Y. Hasegawa, T. Kawai, *J. Alloy. Comp.*, **2009**, 488, 612-614.
64. Recent selected papers of luminescent lanthanide complexes D. Sykes, M. D. Ward, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2279–2281.
65. M. Sturzbecher-Hoehne, C. N. P. Leung, A. D'Aleo, B. Kullgren, A.-L. Prigent, D. K. Shuh, K. N. Raymond, R. J. Abergel, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8340–8346.
66. C. M. Andolina, J. R. Morrow, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 154–164.
67. J. Andres, A. -S. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10082–10090.
68. Q. -B. Bo, H. -Y. Wang, D. -Q. Wang, Z. -W. Zhang, J. -L. Miao, G. -X. Sun, *Inorg.Chem.* **2011**, 50, 10163–10177.
69. S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J. -C. G. Bunzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5137–5144.
70. J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegan, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1220–1223.
71. D. J. Lewis, P. B. Glover, M. C. Solomons, Z. Pikramenou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1033–1043.
72. M. Varlan, B. A. Blight, S. Wang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 12059–12061.
73. D. G. Smith, B. K. McMahon, R. Pal, D. Parker, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8520–8522.
74. R. M. Edkins, D. Sykes, A. Beeby, M. D. Ward, *Chem. Commun*., **2012**, 48, 9977–9979.
75. A. Nonat, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonniere, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 8163–8173.
76. S. Nadella, P. M. Selvakumar, E. Suresh, P. S. Subramanian, M. Albrecht, M. Giese, R. Frohlich, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 16784–16792.
77. D. G. Smith, R. Pal, D. Parker, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11604–11613.
78. E. S. Andreiadis, D. Imbert, J. Pecaut, R. Demadrille, M. Mazzanti, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1268–1277.
79. D. J. Lewis, F. Moretta, A. T. Holloway, Z. Pikramenou, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13138–13146.
80. Y. -A. Li, S. -K. Ren, Q. -K. Liu, J. -P. Ma, X. Chen, H. Zhu, Y. -B. Dong, *Inorg.Chem.*, **2012**, 51, 9629–9635.
81. S. Mohapatra, S. Adhikari, H. Riju, T. K. Maji, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4891–4893.

82. A. R. Ramya, D. Sharma, S. Natarajan, M. L. P. Reddy, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8818–8826.
83. A. de Bettencourt-Dias, P. S. Barber, S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6987–6994.
84. M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sa, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire, S. A. Junior, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 19951–19957.
85. K. -N.T. Hua, J. Xu, E. E. Quiroz, S. Lopez, A. J. Ingram, V. A. Johnson, A. R. Tisch, A. de Bettencourt-Dias, D. A. Straus, G. Muller, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 647–660.
86. A. Ablet, S. -M. Li, W. Cao, X. -J. Zheng, W. -T. Wong, L. -P. Jin, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 95–100.
87. J. Xu, L. Jia, N. Jin, Y. Ma, X. Liu, W. Wu, W. Liu, Y. Tang, F. Zhou, *Chem. Eur. J., 2013*, 19, 4556–4562.
88. N. Wartenberg, O. Raccurt, E. Bourgeat-Lami, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 3477–3482.
89. K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6413-6416.
90. B. C. Hong, K. Kawano, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**, 80, 417-432.
91. E. Klampaftis, B. S. Richards, *Prog. Photovolt.*, **2010**, 19, 345-351.
92. L. Damos, T. Parel, T. Markvart, V. Barrioz, W. S. M. Brooks, S. J. C. Irvine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 98, 486-490.
93. Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, J. Electrochem. Soc., **2012**, 159, 72-76.
94. T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 4054–4058.
95. K. Machida, K. Li, H. Ueda, D. Inoue, G. Adachi, *J. Lumin.*, **2000**, 87-89, 1257-1259.
96. J. Liu, K. Wang, W. Zheng, W. Huang, C. Li, X. You, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2013**, 21, 668-675.
97. T. Fukuda, S. Kato, E. Kin, K. Okaniwa, H. Morikawa, Z. Honda, N. Kamata, *Opt. Mater.*, **2009**, 32, 22–25.
98. M. Segawa, *Mater. Stage*, **2009**, 9, 92–94.
99. K. Kawano, *Mater. Stage*, **2009**, 12, 40–46.
100. P. Chen, J. Shi, Y. Zhang, K. Wang, J. Nie, *Euro. Polym. J.*, **2014**, 58, 191-200.
101. A. Donne, M. Acciarri, D. Narducci, S. Marchionna, S. Binetti, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2009**, 17, 519-525.
102. B.S. Richards, K.R. McIntosh, *Prog. Photovolt.*, **2007**, 15, 27-34.

103. S. Jiang, K. Wang, H. Zhang, Y. Ding, Q. Yu, *Macromol. React. Eng.*, **2015**, 9, 522-529.
104. H. Mataki, *Funct. Mater.*, **2011**, 30, 31-37.
105. N. Kamata, E. Kim, T. Fukuda, *Funct. Mater.* **2010**, 30, 31-37.
106. M. Nikaido, *Mater. Stage*, **2011**, 11, 43-48.
107. H. Shinano, *Mater. Stage*, **2013**, 12, 47-51.
108. W. Zheng, S. Li, C. Li, Y. Zheng, X. You, *J. Lumin.*, **2014**, 146, 544-549.

第 2 章

Eu(III)錯体含有発光 PMMA ビーズによる
耐久性向上、シリコン太陽電池の発電効率改善



2-1 緒言

太陽電池は石油燃料を使用せず、無尽蔵な太陽光をエネルギー源とするクリーンなエネルギーとして研究開発が進められている。環境負荷を軽減するクリーンエネルギー導入気運は各国の政策と連動し、より高まりを見せている。太陽電池はシリコン太陽電池が中心となり、世界中で普及している。その他の発電方式としては化合物半導体型やCd/Te型も商業生産を開始しているが主流は依然シリコン太陽電池であり、全体生産量の90%以上を占めていると考えられる。シリコン太陽電池は量産開始から30年が経過し、研究開発や量産技術の蓄積によりその発電効率を年々向上させてきたが近年、その効果は頭打ち傾向である。そのため、発電素子であるシリコン素子（セル）以外の発電効率向上策に注目が集まっている。その一例として挙げられるのが波長変換材料を用いた発電効率向上策である[1-5]。発光材料である波長変換材料を、太陽電池に用いられる部材（ガラス、太陽電池用フィルム）に使用し、発電素子（シリコンセル）の性能は変えずに入射する光を変換させることで太陽電池の発電効率を向上させることが狙いである。

特に注目すべき発光材料として希土類錯体が挙げられる。希土類錯体は光学材料、LEDなどの光源、医療用途のバイオセンサーなどに応用され、注目が集まっている分野である[6-17]。特に4f軌道由来の特徴的な発光を示す希土類錯体は、ELデバイス、レーザー、バイオセンサー、温感センサーアプリケーションとして魅力的な材料である[18-20]。希土類錯体はランタニドイオンと有機配位子から構成され、大きな吸収断面積を有すため発光強度が希土類イオンそのものよりも強い。希土類錯体は、その励起帯が太陽電池の感度が比較的低い紫外線領域にあること、ストークスシフトが大きく励起帯と発光帯の重複がなく、量子効率も高いことで太陽電池向けの波長変換材料としても期待が高まっている。

AdachiらはEu（III）、Tb(III)ビペリジル錯体を含むフィルムを使用して、初めて希土類錯体を太陽電池へ応用した[21]。瀬川らはEu(III)錯体を、波長変換材料としてエチレン酢酸ビニル共重合体（Ethylene Vinyl Acetate：EVA）フィルムに添加し、シリコン太陽電池の発電量（出力）を向上させることに成功した[22]。Fukudaらは$Eu(tta)_3phen$ (tta: trifluoromethylthienylacetylacetonate, phen: 1–10, phenanthroline)を使用し、シリコン太陽電池の変換効率向上を図った[23]。これまでの波長変換型太陽電池用フィルムは多くの太陽光を使用するため、励起波長帯が比較的長波長側に偏った配位子を有す、$Eu(tta)_3$に代表されるような、Eu（III）イオンと、チエニル基を含み、tta配位子を構造に持つジケトネート配位子で構成されているものが用いられている。tta配位子が分子構造として有すチエニル基は、空気中で自身の酸化により、分解することが知られている[24,25]。

太陽電池用フィルムにはエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）が主に用いられている。波長変換材料であるEu(III)錯体の支持体ともなるEVAフィルムは高温、高湿条件下で加水分解反応が起こり、酢酸が発生することが知られている[26]。 酸性物質はEVA中に含有させた発光性Eu(III)錯体の分子構造の分解を促進する。これらの理由により、熱や光に対して安定構造を持つEu(III)錯体を導入することによる波長変換材料の耐久性能向上は将来の太陽電池アプリケーションへの応用に欠かすことのできない設計要素であることがわかる。

本章では光、熱に対する耐久性を向上させるため、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ (hfa: hexafluoroacetylacetonate, TPPO: triphenylphosphine oxide)（図2-1a）を用いた波長変換型太陽電池用フィルムを作製した。チエニル骨格を持たない$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は300nm付近で励起された発光特性に関し、強い光、熱耐久性を示す。また、チエニル骨格を持つ$Eu(tta)_3(TPPO)_2$（図2-b）を準備し、チエニル骨格とトリフルオロメチル骨格の構造差異による光照射、高温環境劣化を検討した。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$と$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の発光特性は、発光量子効率、発光寿命、放射速度定数、無放射速度定数により定義した。さらにEu(III)錯体の保護層としてPMMA (Polymethylmethacrylate)を導入し、耐久性向上効果を検証した。Eu(III)錯体を酸性物質から保護するため、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むPMMAビーズを調製した。メタクリル酸メチル（MMA）、Eu(III)錯体、Benzoyl peroxide（BPO：ベンゾイルパーオキサイド）、Azobisisobutyronitrile（AIBN）の混合物を95℃の水中下で懸濁重合することによりEu(III)錯体含有発光性PMMAビーズを調製した。発光ビーズを含む太陽電池用フィルムの光安定性は、紫外線照射条件下 (Xenon lamp: 60 W/m^2) と高温条件下 (120℃)で評価を行い、Eu(III)錯体の構造差異が耐久性に与える影響について検討を行った。さらに$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズを用いた波長変換型太陽電池用フィルムを作製し、シリコン太陽電池モジュールを製作、その短絡電流効率の改善について検討した。

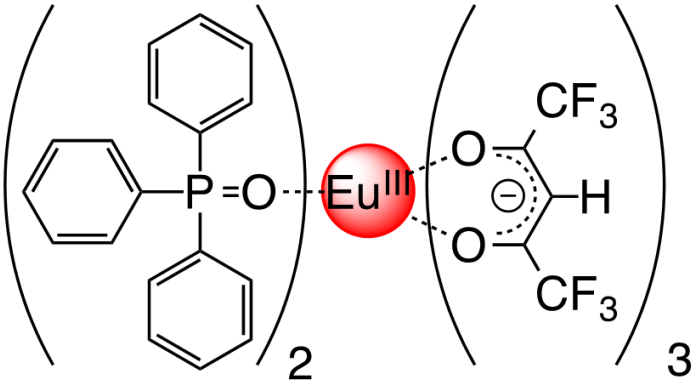


図2-1a　Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$の化学構造

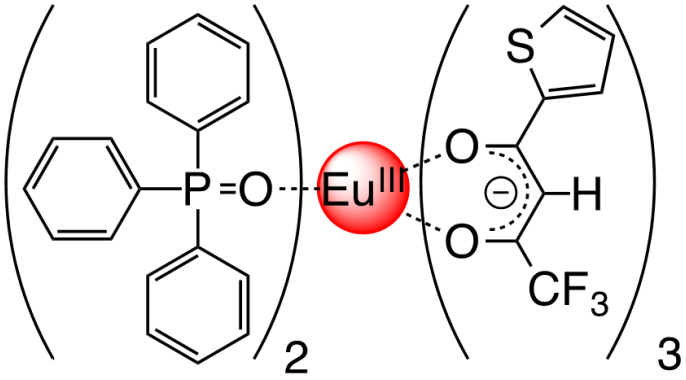


図2-1b　Eu(tta)$_3$(TPPO)$_2$の化学構造

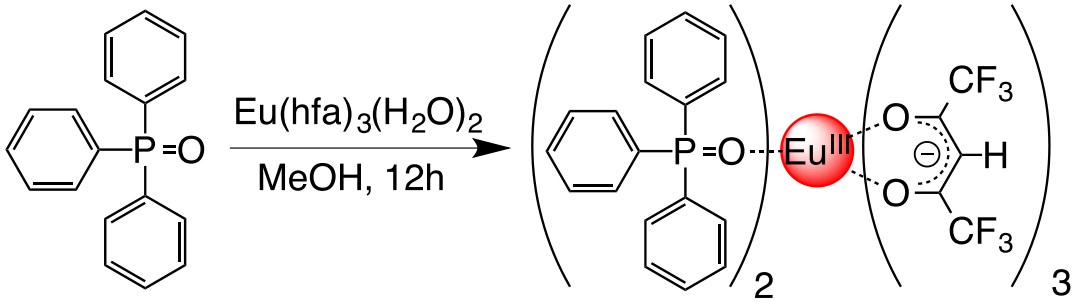
2-2 実験

2-2-1 装置

FT-IRスペクトルはPerkin-Elmer system 2000 FT-IR spectrometerを用いた。^{1}H NMR測定にはJEOL AL-300 spectrometer (400 MHz)を用いて測定した。ケミカルシフト(ppm)は^{1}H NMR分光器の内部標準であるテトラメチルシラン（TMS）と比較した。光安定性評価の際はスガ試験機 X75 Xenon TESTER (Xe, 63℃, 60 W/m^{2})を用いて光照射を行った。熱安定性評価にはヤマト科学製 DF-610を使用した。寿命予測には前述のX-75 Xenon testerに加え、岩崎電気製 アイスーパーUVテスター（S-UV）、スガ試験機製スーパーキセノンテスター（S-Xe）を用いた。太陽電池モジュールの作製にはNPC製太陽電池作成用真空ラミネーターLM-110-160-Sを用いた。太陽電池光照射条件下における太陽電池の短絡電流測定には三永電機 XES-220CS1ソーラーシミュレーターを用いた。

2-2-2 Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ の合成

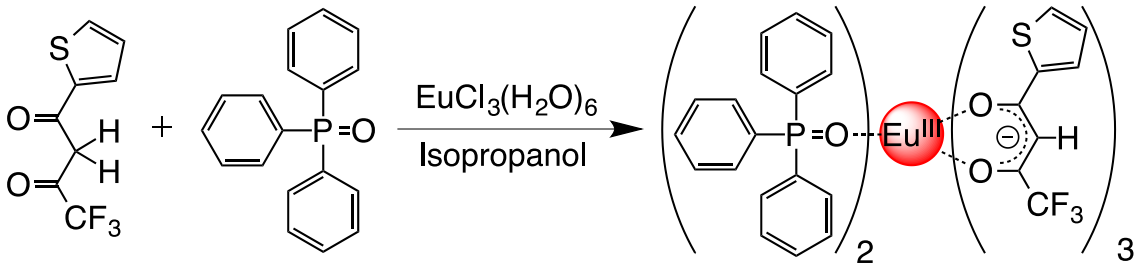
Eu(hfa-H)$_3$(H$_2$O)$_2$ (4.28 g, 6 mmol)とtriphenylphospine oxide (TPPO) (2.78 g, 10 mmol)を含むメタノール溶液(100ml)を、撹拌条件下で12時間還流させ、その反応混合物をロータリーエバポレーターで濃縮した。ヘキサン溶媒を過剰に加えた再沈処理物をトルエンで複数回洗浄することにより、粗製結晶が得られた。さらに熱トルエン／シクロヘキサンによる再結晶処理により、白色針状結晶を得た[16]。



Eu (hfa) $_3$(TPPO) $_2$. Yield: 74%. ^{1}H NMR (400MHz, CD$_3$-COCD$_3$, TMS):δ = 5.41 (s, 3H : -CH), δ = 7.62-7.66 (m, 12H : Ar), δ = 7.79-7.83 (m, 6H : Ar), δ = 8.65 (s, 12H : Ar) ppm. Selected IR (KBr): ν = 1125 cm^{-1} (P=O), 1150-1250 cm^{-1} (-CF), 1650 cm^{-1} (-C=O). Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{33}EuF_{18}O_8P_2$: C, 46.07, H, 2.50; found: C, 46.03, H, 2.51.

2-2-3 $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の合成

4,4,4-Trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione (tta, 0.67 g, 3.0 mmol), triphenylphosphine oxide (TPPO, 0.56 g, 2.0 mmol)) 、2,2‘-iminodiethanol (0.32 g, 3.0 mmol)を40mlのイソプロパノールに溶解させ、この溶液に、20mlの水／イソプロパノール（1/4）混合液にeuropium chloride (III) hexahydrate (0.37 g, 1 mmol)を溶解させたものを、室温で2時間かけながら液滴添加し、1時間以上連続で撹拌を行った。吸引濾過により集められた沈殿物は、水とイソプロパノールで洗浄し、得られた淡黄色粉末を50℃の真空オーブンで乾燥した。



Yield: 82%. Selected IR (KBr): ν = 1121 cm^{-1} (P=O), 1150-1300 cm^{-1} (-CF), 1610 cm^{-1} (-C=O). Elemental analysis calculated (%) for $C_{60}H_{42}EuF_9O_8P_2S_3$: C, 52.52, H, 3.09; found: C, 51.82, H, 3.01.

2-2-4　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ または $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ を含む PMMA ビーズの調製

$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ (0.1g) をメタクリル酸メチルモノマー (methyl methacrylate : MMA) 100 gに溶解し、2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, 0.3 g)、benzoyl peroxide (BPO, 0.2 g) とethylenoxidedimethacrylate (EOMA, 10 g)を室温で加えた。その溶液をイオン交換水に加え、懸濁重合法を用いて55℃で1時間、さらに95℃で3時間撹拌、反応させた。$Eu(tta)_2(TPPO)_3$を含むPMMAビーズも同一の方法により調製した。

Selected IR (KBr): ν = 1123 (-CF)、1130 (P=O), 1700 (-C=O)cm^{-1}.

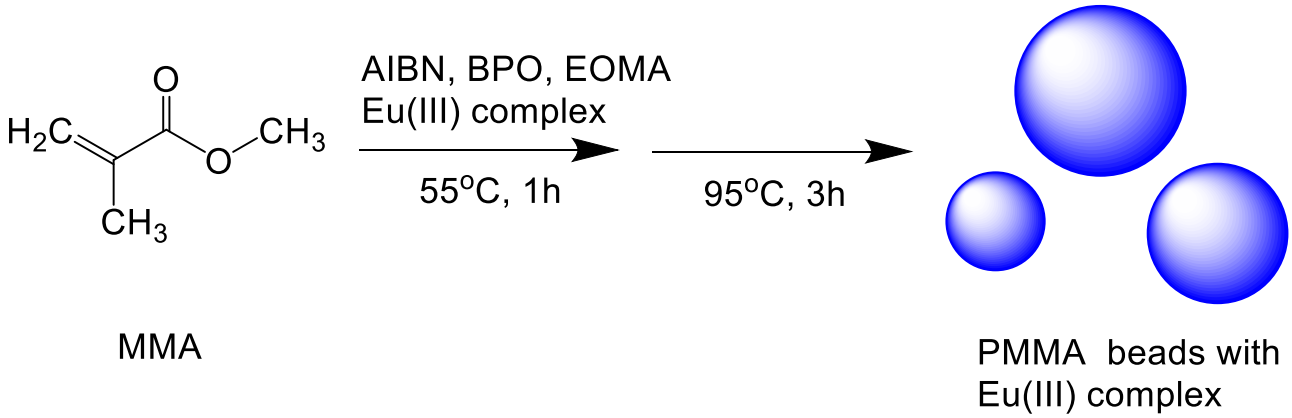


図2-2　Eu(III)錯体を含むPMMAビーズの調整方法

2-2-5　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ビーズ、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ ビーズ配合 EVA フィルムの調製

ペレット状のEVAレジン (コポリマー比はエチレン : 酢酸ビニル＝74:26) 100gに、トリアリルイソシアネート (0.5 g)、t-butyl peroxy-2-ethylhexyl monocarbonate (0.5 g)、シランカップリング剤 (0.3 g)、Eu錯体を含むPMMAビーズを混合させ、アルミ箔で蓋をしたプラスチック製容器内に入れ、60℃で1時間保温した。保温時間中、複数回内容物を撹拌し、粉状添加剤や液状添加剤がカップ容器内壁に付着していないことを確認した。保温工程は液体添加剤をポリマー内部に含浸させるとともに粉末添加剤をポリマー表面に付着させることを目的とした。保温処理後、プレス機を用いて配合剤が含浸したペレットを溶解した後、75℃に設定した二本ロール混練機を用い15m/minの速度で10分間配合物を混練した。その後、カレンダー成形機を用いてフィルムを製膜し、EVAフィルムの厚さを0.5mmに調整した。

2-2-6　光、熱耐久性試験用合わせガラスサンプルの作製

PMMAビーズを含む太陽電池用EVAフィルム（厚さ0.5 mm）を2枚の白板ガラス（厚さ3mm）で挟んだ。さらに太陽電池作成用真空ラミネーターを使用し、真空条件下で150℃の熱板上で5分加熱し、太陽電池用EVAフィルム内部のエアーを除去し、ガラス表面に仮圧着した。その後、真空ラミネーターに搭載されているゴム製のダイヤフラムを用いて大気圧で20分間プレス、加熱することで架橋反応を進行させ、合わせガラス試験体を作製した。調製された合わせガラスサンプルは光線透過率、ヘイズ測定などの初期物性、紫外線照射、耐熱耐久試験時の発光特性評価用に用いた。

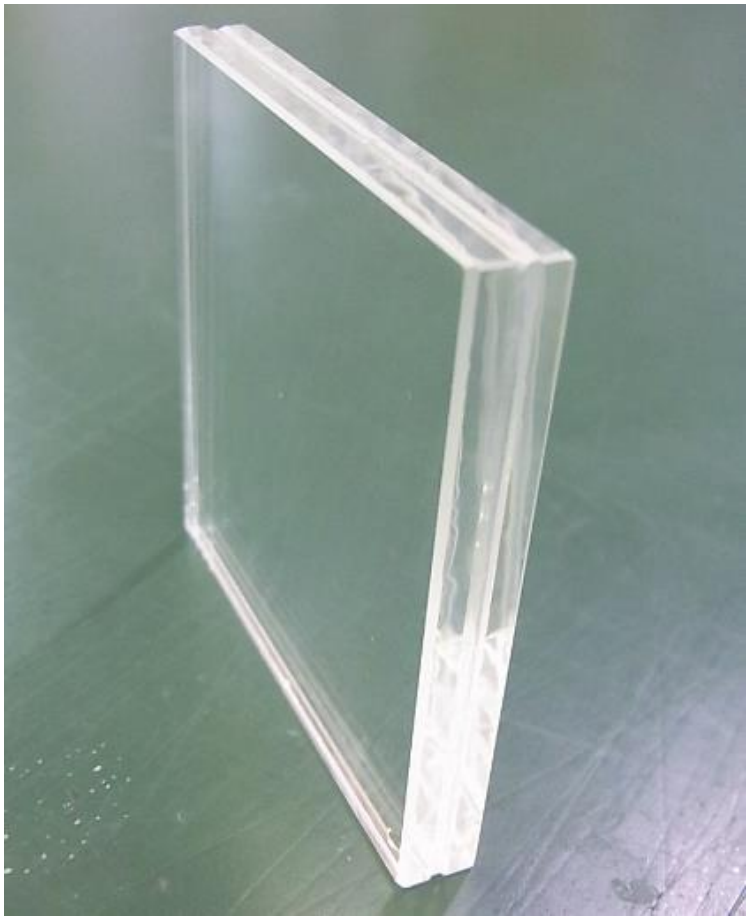


図2-3　作製した合わせガラスサンプル

2-2-7 シリコン太陽電池モジュールの製作

太陽電池評価を行うためのモジュール製作は以下の手順で実施した。厚さ3mmの白板ガラス、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズ入りフィルム（厚さ0.5mm）、Ferrotech社製単結晶シリコンソーラーセル（厚さ0.2mm）、PMMAビーズを含まないEVAフィルム（厚さ0.5mm）、ポリビニルフロライドフィルム（厚さ0.35mm）をこの順で積層し、150℃に設定した太陽電池用モジュールラミネーターを用いて5分間脱気した後、内蔵されたゴム製ダイヤフラムを用い、20分間加熱しながら大気圧でプレス処理を行うことで太陽電池モジュールを得た。

2-3 光学測定

希土類錯体の吸収スペクトルは、JASCOV-670 spectrometerを用いて測定した。発光スペクトルは、JASCO F-6300-H spectrometer と校正検出システムを用いた。希土類錯体の発光量子効率は、アルゴンで脱気した重アセトン溶液を用いて測定した。比較試料として、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ (φ = 0.65: 25 mM in acetone-d_6) を使用し、Eu(III)イオンの直接励起波長である465nm励起による発光シグナルの積分値（550nm～750nmの範囲）を用いて発光量子効率を算出した[15]。太陽電池用フィルムの光線透過スペクトルは日立ハイテクノロジーズ製U-4100を用いた。ヘイズ測定はスガ試験機製ヘーズメーターを使用した。

2-4 結果と考察

2-4-1 Eu(III)錯体の光物理特性

$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は、先行文献27に従い、メタノール中でTPPOと$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$の錯交換反応を用いて合成した。一方、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$は、室温中、水／イソプロパノールの混合溶媒中で、TPPO、tta配位子と塩化ユーロピウムの錯化反応を用いて調製を行った。これらの化学構造は、NMR、IRにより帰属した。

これらのEu(III)錯体は、三つのジケトネート配位子、二つのTPPO配位子から成る。定常状態における重アセトン中の$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の吸収、発光スペクトルを図2-4に示す。Eu(III)錯体の発光バンドは、578、592、613、650、698nmに観察され、それぞれ$^5D_0-{}^7F_j$（J=0、1、2、3、4）の4f－4f遷移に相当する。スペクトルは、希土類イオンの周辺環境に影響を受けない592nm（$^5D_0$-$^7F_1$）の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用い、規格化した[27]。

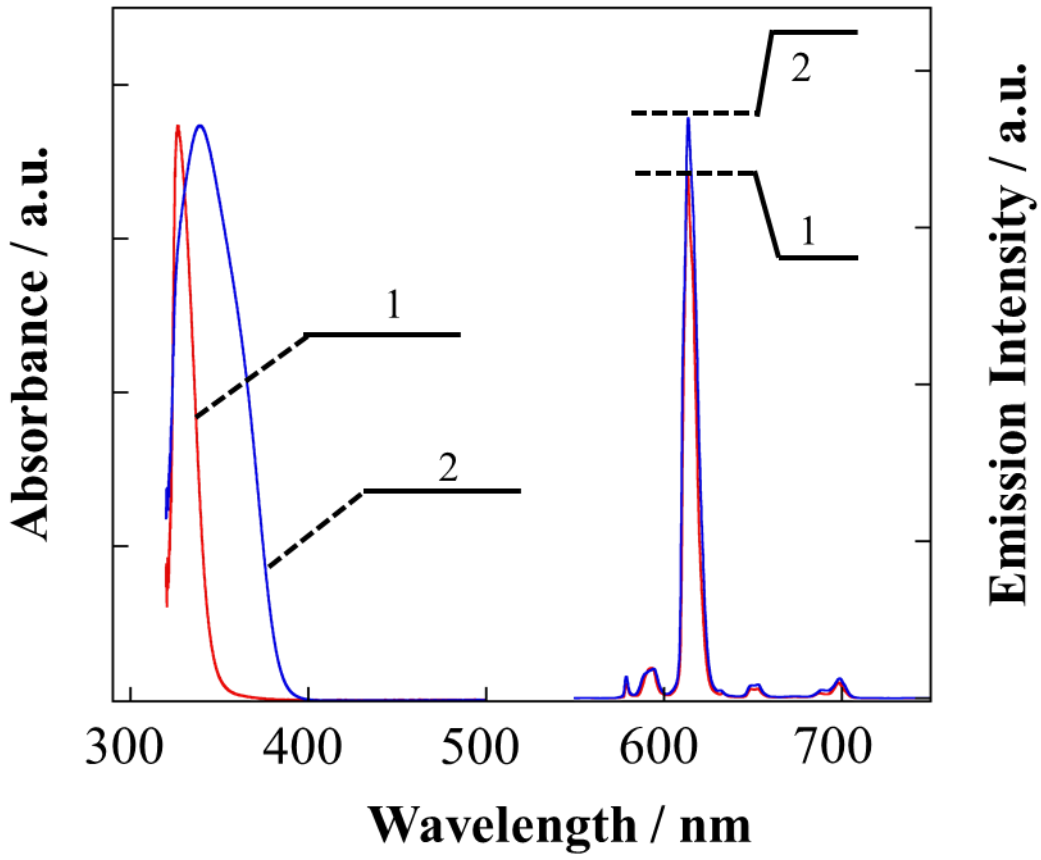


図2-4 室温における$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$アセトンd_6溶液の励起、発光スペクトル（1. $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、2. $Eu(tta)_3(TPPO)_2$）

613nm($^5D_0$–$^7F_2$ 遷移) と700 nm($^5D_0$–$^7F_4$ 遷移)に見られる発光帯は、配位幾何学に強く依存する電気双極子遷移に帰属する。特に、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の613nmにおける電気双極子遷移は$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$よりもかなり強い。これは溶液中で$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の対称性が$Eu(tta)_3(TPPO)_2$と比べてわずかに小さいことを示唆する。励起スペクトルの波長はジケトネート配位子のπ（HOMO）とπ*(LUMO)軌道間のエネルギーギャップに依存する。$Eu(tta)_3(TPPO)_2$のエネルギーギャップは$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$よりも小さいが、これは$Eu(tta)_3(TPPO)_2$内のチエニル骨格に起因する。$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の吸収係数は$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$よりも大きく、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の大きな吸収係数と吸収波長の長波長化はジケトネート配位子内のチエニル骨格によるπ軌道の拡大によるものである。

Eu(III)錯体と発光ビーズの発光減衰寿命曲線はミリ秒スケールの寿命を持ち、指数関数的減衰で定義される。（図2-5）発光寿命は、減衰プロファイルの対数プロットの傾きより求められる。

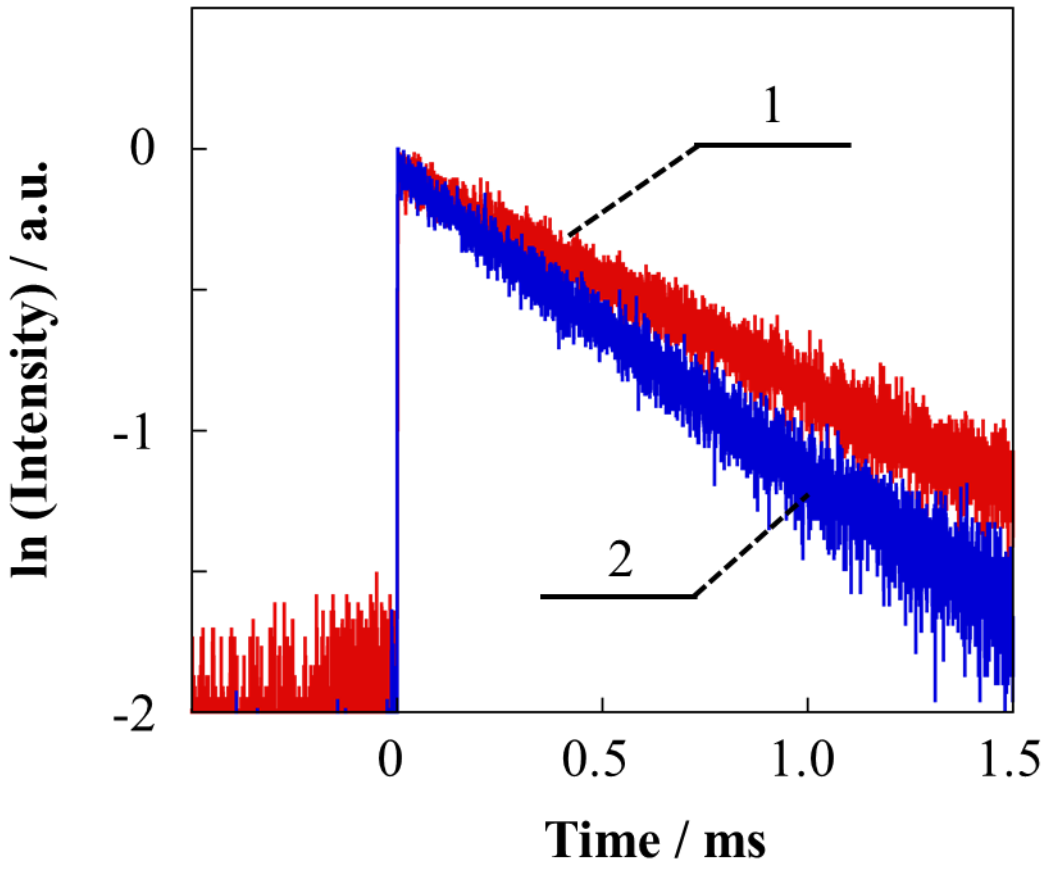


図2-5　Eu(III)錯体アセトンd_6溶液の発光寿命測定結果
（1. $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、2.$Eu(tta)_3(TPPO)_2$
励起波長355 nm（Nd:YAG　3ω, pulse width = 5 ns）

発光量子収率（$\Phi_{f\text{-}f}$）、発光寿命（τ_{obs}）、放射失活係数（k_r）、無放射失活係数（k_{nr}）を表2-1に示す。

表2−1　Eu(III)錯体の吸収、発光特性

	ε a) /$10^4 cm^{-1}M^{-1}$	$\Phi_{f\text{-}f}$ b) /%	τ_{obs} c) /ms	k_r d) /10^2 s^{-1}	k_{nr} e) /10^2 s^{-1}
$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$	1.6	65	1.33	4.8	2.6
$Eu(tta)_3(TPPO)_2$	4.7	30	0.93	3.3	7.5

a) Absorption coefficients at transition bands of the diketonate ligands. b) Excited at 465 nm. Concentration: 25 mM (in acetone-d_6). c) Excited at 355 nm (Nd: YAG 3ω Concentration: 25 mM (in acetone-d_6). d) Radiative rate constant $k_r = \Phi_{f\text{-}f} / \tau_{obs}$.
e) Nonradiative rate constant $k_{nr} = 1/\tau_{obs} - k_r$.

$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の量子効率は65%であり、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$（30%）の2倍に達する。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の高い量子効率は小さなk_{nr} (2.6×10^2 s^{-1})に基づく。これは、低振動hfa配位子を用いた振動緩和の抑制に直接関係するものである[28]。これらの結果から、波長変換型太陽電池フィルムに用いる希土類錯体として$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は$Eu(tta)_3(TPPO)_2$よりも発光量子効率が高く、分子構造的にも過酷な太陽電池用途に対して適した希土類錯体であると考える。

2-4-2　発光性ビーズの太陽電池用フィルムへの導入

$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を PMMA で覆うことにより太陽電池用 EVA フィルム内に存在する劣化因子（酢酸など）から Eu(III)錯体を保護することができ、その結果として安定性が向上すると考えられる。その PMMA ビーズの SEM 像を図 2-6 に示す。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を含む球状 PMMA ビーズが確認できる、EDX 測定による元素分析から、Eu イオンが PMMA ビーズ内に存在していることを確認した。また、ビーズの平均径は、71.8μm であった。（図 2-7）

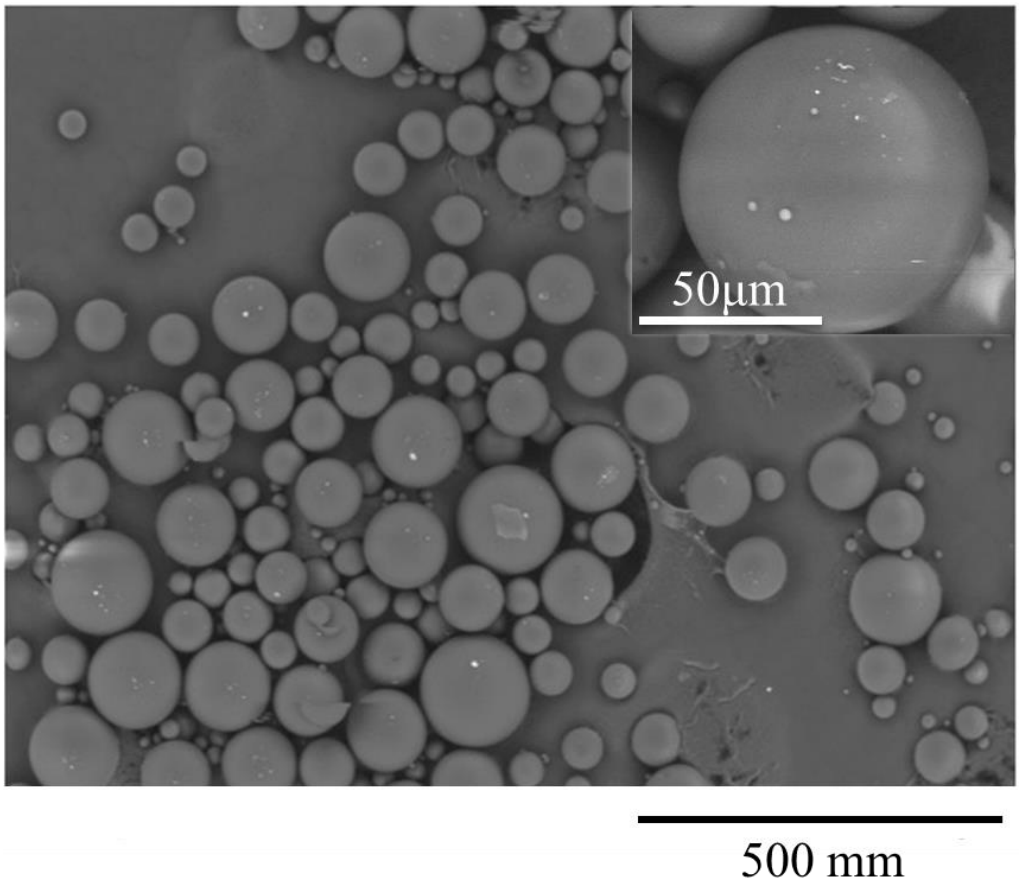


図2-6 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズのSEM像

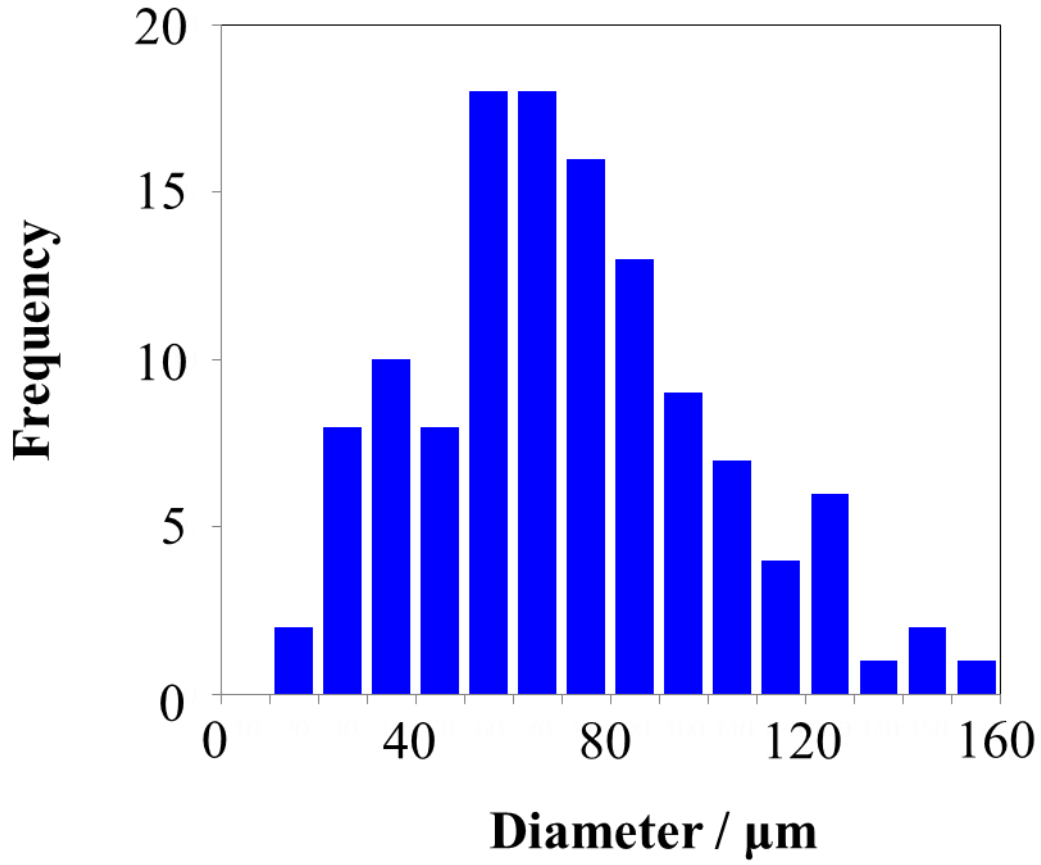


図2-7　発光性PMMAビーズの粒度分布

太陽電池用フィルムには光透過率が高い EVA フィルムが用いられている。PMMA は屈折率が比較的 EVA フィルムと近く、EVA フィルム内に分散すると目視では判別がつかない。しかしわずかな光線透過率ロスであっても太陽電池の出力に対する悪影響が懸念される。ここで PMMA ビーズの粒径を変化させ、含有量を変えた場合の光学特性変化を検討した。太陽電池用フィルムは通常 0.3～1.0mm 程度の厚さのものが使用されるが、その内部に配合する配合物のサイズがあまり大きいとフィルム成形時にピンホール状の穴が空き、製膜時にフィルムが割ける可能性がある。

図 2-8 に光線透過率、図 2-9 にヘイズ値（濁度）の評価結果を示す。図中の横軸の単位である phr は、ポリマー重量 100 とした場合の添加重量部数を意味する。

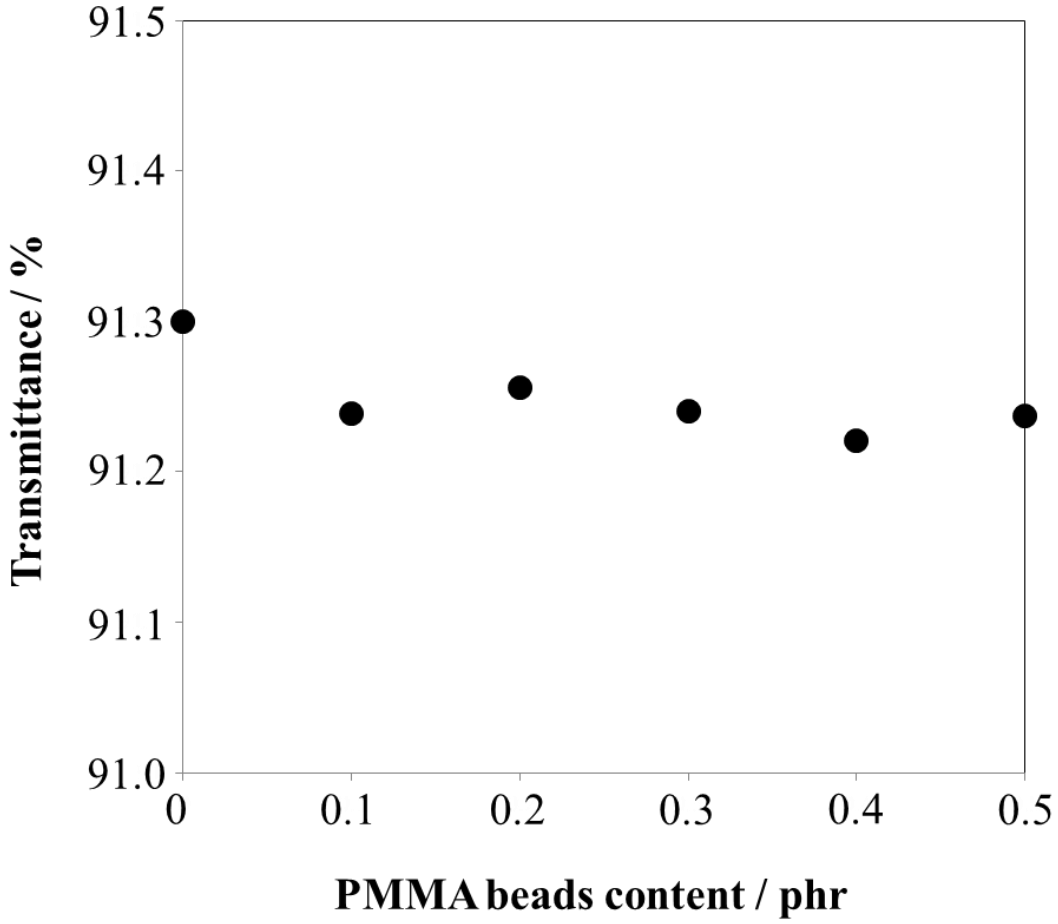


図 2-8 PMMA 含有量と光線透過率の関係

光線透過率は PMMA 含有量が増加するほど低下傾向が見られる。これは PMMA とベースポリマーである EVA の屈折率がわずかに異なり、入射した光が EVA と PMMA ビーズの界面で散乱し、光線透過率がロスしていることに他ならない。

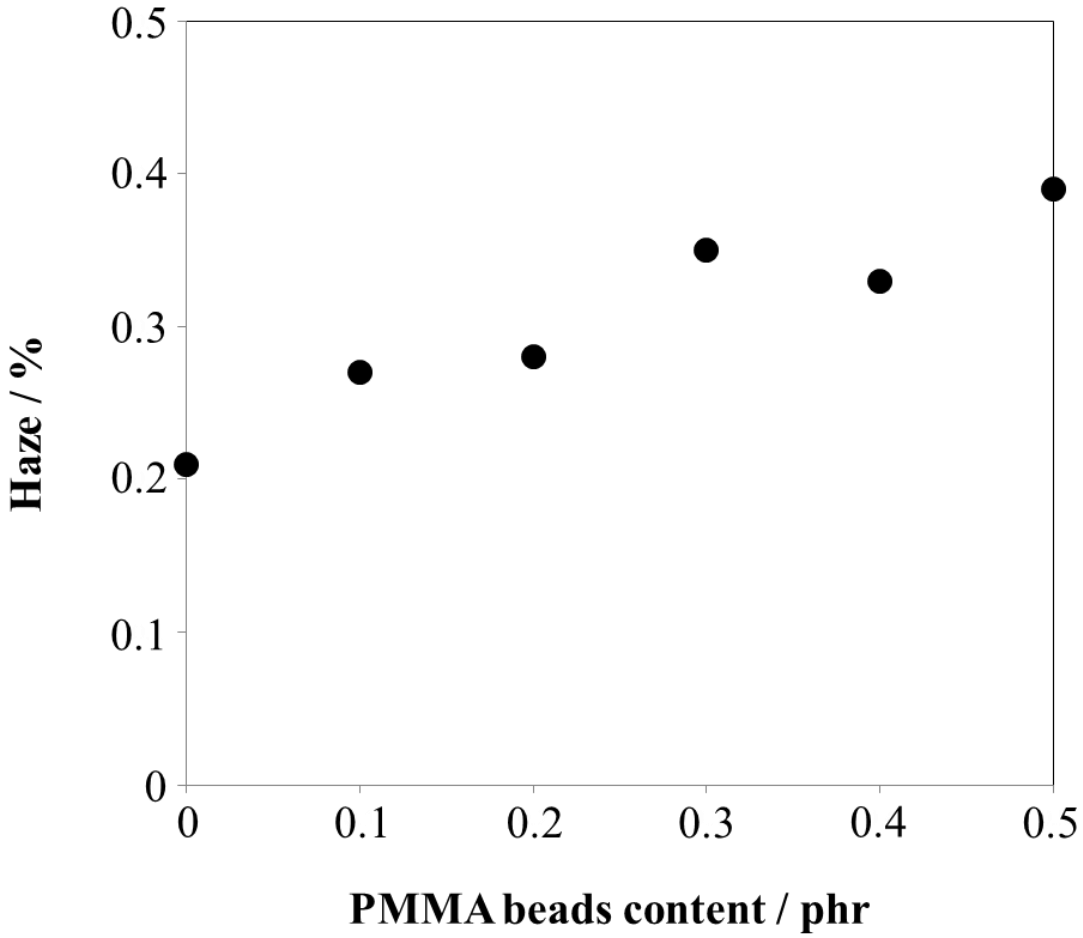


図 2-9　PMMA 含有量とヘイズ値の関係

光散乱量を定量的に示す指標としてヘイズ値が挙げられ、下記式で示される。

ヘイズ値（%）　＝　透過光に含まれる散乱光の量　／　全体の透過光量

ヘイズ値は光線透過率が低下する現象に対し、上昇する傾向が見られる。このことから PMMA ビーズの配合により光散乱が発生し、その面積に応じて散乱光の割合が増え、結果として光透過率が低下することがわかる。よって散乱光の多い系では太陽電池の出力低下が懸念されるため、PMMA ビーズの上限使用量を限定しなければならない。光透過率は商業生産を行っている太陽電池用 EVA フィルムの厚さ制御範囲内から生じる光線透過率バラつきレベルである±0.3%以内、ヘイズは目視で確認が難

しい 3%以内を変化許容範囲とし、その範囲内で波長変換用太陽電池用フィルムの設計を行う必要がある。本結果から作製した PMMA ビーズの添加量は発光強度と透過率ロスのバランスを取る必要がある。

図 2-10 に $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を含む PMMA ビーズ配合量と発光強度の関係を示す。発光強度は配合量に従い線形的に増加することがわかる。光線透過率が線形的に低下するのとは対称的である。配合量の増加は、発光起点を増加させ、全体の発光強度を向上させることに直結するが、光線透過率低下による出力低下とのトレードオフが懸念される。

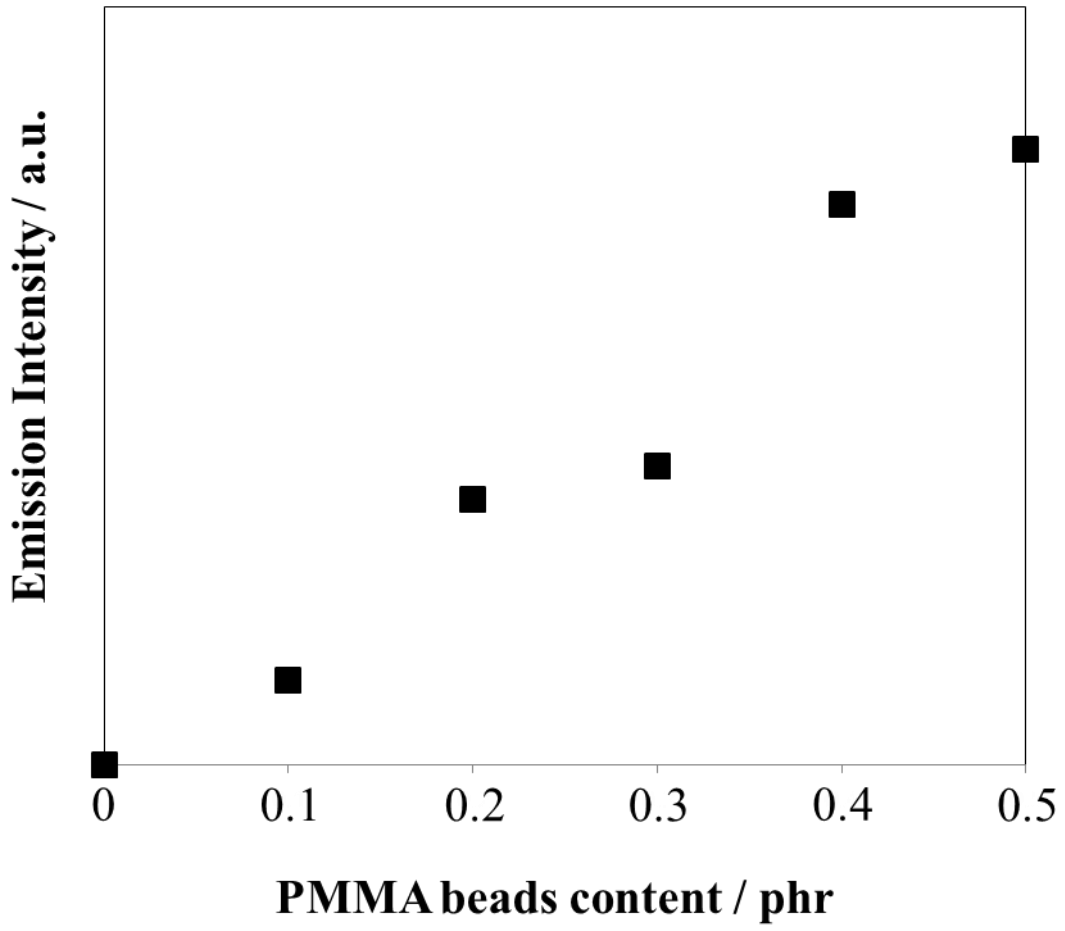


図 2-10 PMMA 配合量と発光強度の関係

2-4-3　発光性ビーズを含む波長変換型太陽電池フィルムの光、熱安定性試験

発光性$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ビーズを含む太陽電池用EVAフィルムのUV照射環境(Xenon lamp: 60 W/m^2)における発光強度経時変化を図2-11に示す。発光性$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムの発光強度は照射時間の増加とともに劇的に低下する。その低下はジケトン錯体内のチエニル基の分解が原因と考えられる。チエニル基は大気中で光化学的酸化により分解することが知られており[29]、チエニル基の劣化はtta配位子の吸収バンドの低下により観測される。チエニル基を含まない発光性$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズは、100時間照射後においても、発光強度の低下はわずかであった。

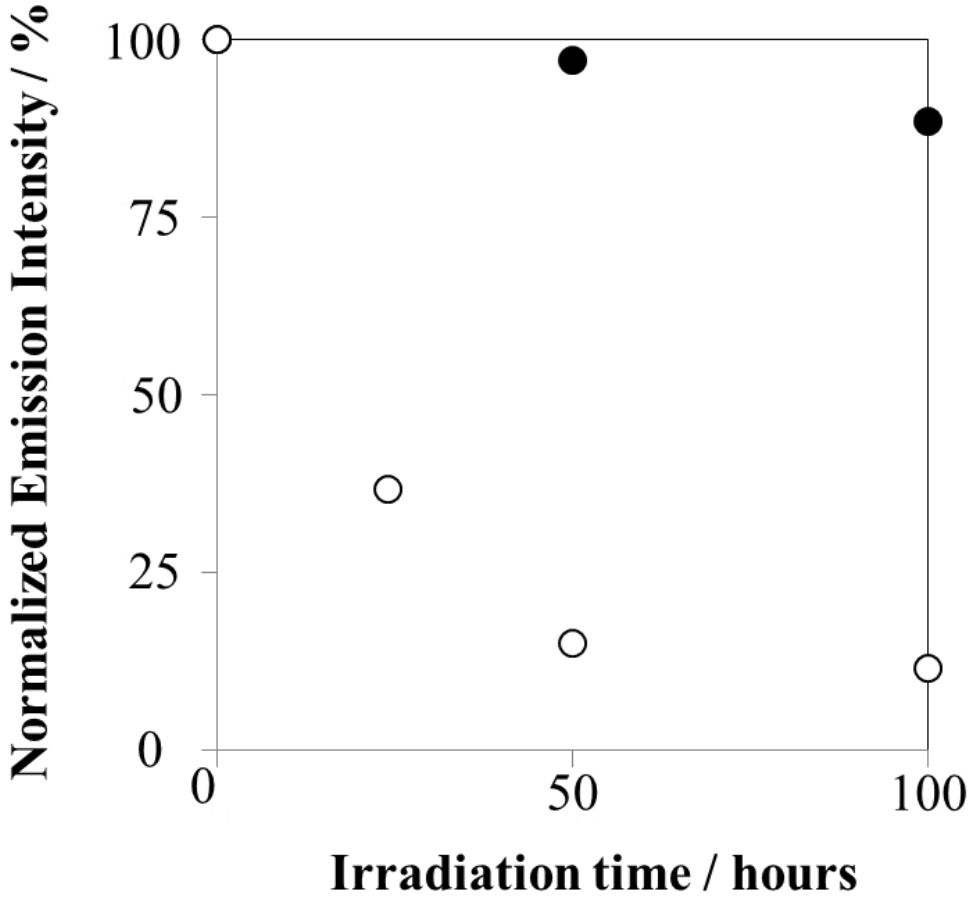


図2-11　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$-ビーズ（黒丸）、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$-ビーズ（白丸）を含む太陽電池用EVAフィルムの規格化発光強度推移　（キセノン光源　60W/m^2）

次にPMMA保護、またはPMMA保護無しの$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を含む太陽電池用EVAフィルムの熱安定性試験を120℃の大気環境下で実施した。325nmで励起した際のフィルム発光強度の経時変化プロファイルを図2-12に示す。120℃環境下で100時間処理するとPMMAによる保護を行っていない$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を含む太陽電池用EVAフィルムの発光は観測されなくなり、劇的に低下していることがわかる。この低下はEVAフィルム中の$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の劣化に起因するものである。このEu(III)錯体の劣化は元々EVAポリマー内部に存在する酢酸ビニルモノマーや、120℃環境で一部熱分解した酸性物質、フィルム作製時に用いた有機過酸化物由来のフリーラジカルが起因となっている可能性がある。

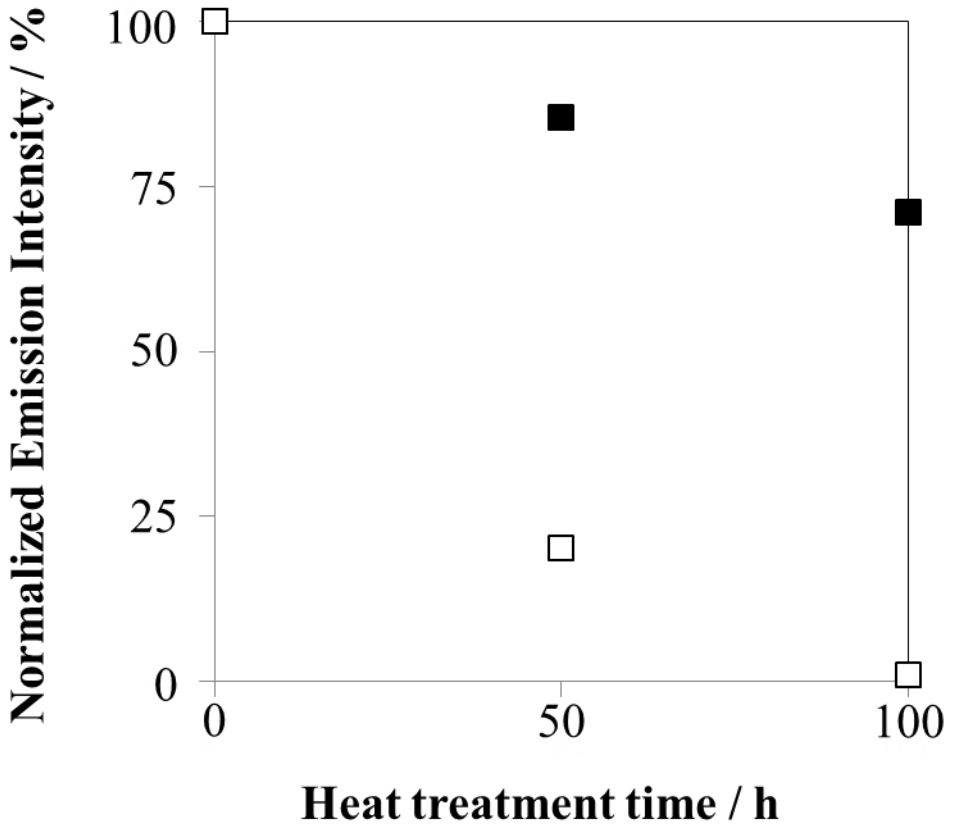


図2-12　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$-PMMA保護（●）、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$-PMMA（○）を含む波長変換型太陽電池用EVAフィルムの規格化発光強度推移 （120℃）

一方、PMMAで保護した$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$（$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$-ビーズ）の発光強度低下はわずかとなった。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含むEVAフィルムの発光強度低下が小さいのは錯体周囲を覆うPMMA保護により、Eu(III)錯体が酸性物質やフリーラジカルなどの劣化因子に対し物理的、時間的に接触を阻害した効果と考える。結果として発光強度の熱安定性に対して大きな改善効果が得られた。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズのガラス転移点は約70℃であることから、120℃環境下においてゲル状態のPMMA内部においては酸性物質が拡散していると推定している。

また、PMMAで保護した$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含むEVAフィルムの85℃環境で耐熱試験を行った結果を図2-13に示す。85℃耐熱環境下では120℃の試験架橋と比較して劣化速度は低下し、評価時間内で目立った発光強度低下は確認できなかった。このことから85℃以下では、熱のみによるEu(III)錯体の劣化はほとんど発生しない。従って光照射試験を行った63℃条件では熱的な劣化に関しては問題視する必要はないと考える。

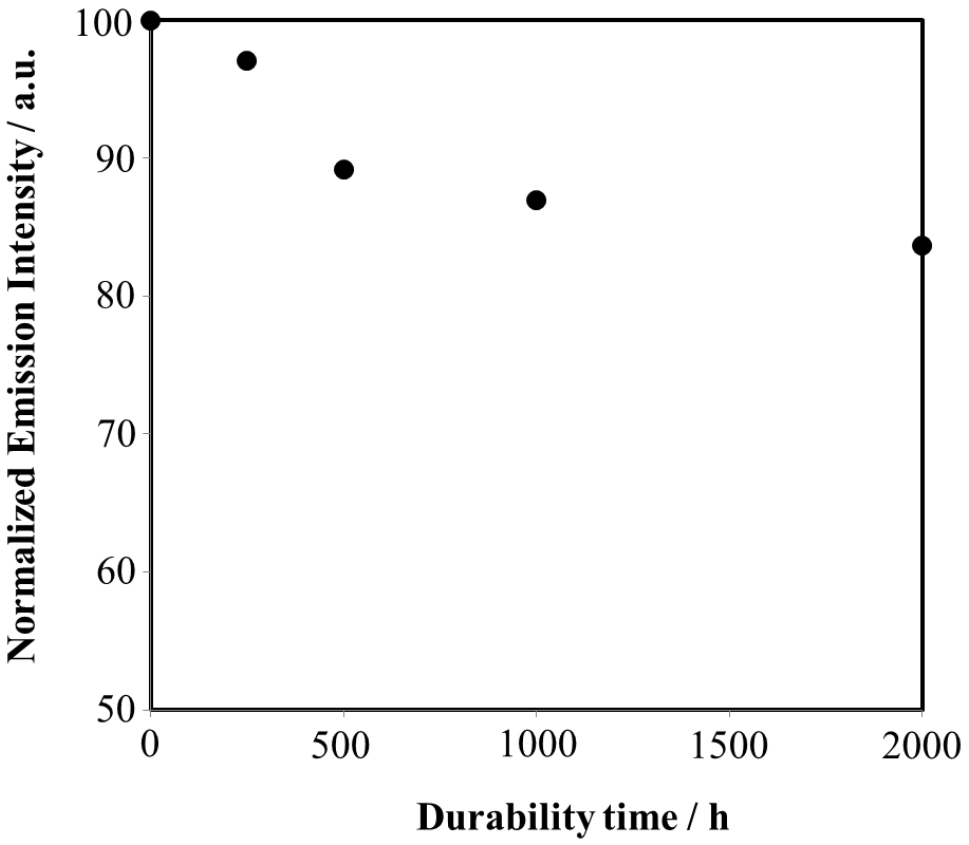


図2-13　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズを含む波長変換型太陽電池用フィルムの規格化発光強度推移（85℃）

2-4-4 波長変換型太陽電池フィルムの寿命予測

寿命予測とは試験条件を変えた複数の試験結果を用い、各種理論式を用いて対象物の寿命を算出する手法であり、工業的な解析手法として広く用いられている [30,31]。ここで $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ビーズを含む太陽電池用 EVA フィルムに対し、各種人工光源である UV 照射装置を用い、UV-B（280–315 nm）における照射強度が規定可能なメタルハライド光源 (86.3 W/m^2)、スーパーキセノン光源(18.3 W/m^2) とキセノン光源(6.1 W/m^2)を用いて寿命予測を行った。さらに屋外暴露試験（横浜市）を実施して実寿命の調査を行った。横浜市で実施した屋外暴露試験は当該期間における気象庁データを用い、平均 0.5W/m^2 の紫外線(UV-B)が日照時間中に照射されたものと定義した。日照時間は平均 12h として寿命予測を行った。比較には $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ ビーズを含む太陽電池用 EVA フィルムを用いた。フィルム単独では表面汚染等のバラつき因子を含むため、耐久性試験に用いた合わせガラス積層体を本試験でも用いた。発光特性の耐久寿命は発光強度が 10％まで低下した時間を寿命と定義した。試験温度は屋外暴露を除く全ての試験において 63℃で行った。また、85℃の温度負荷のみを加えた $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ビーズを含む太陽電池用 EVA フィルム耐久試験において発光強度の低下が見られなかったことから、63℃条件で実施した試験における発光強度の低下は希土類錯体の光劣化のみで起こるものと推定できる。これにより当該測定時間内における劣化因子が光エネルギーのみに絞り込まれたため、光エネルギー強度を活性化エネルギーのように取扱いアレニウスプロットで寿命予測を行うことを試みた。

各種光源で実施したEu(III)錯体含有ビーズを含む太陽電池用フィルムの発光強度推移を追跡した結果を図2-14に示す。縦軸は発光が指定強度まで低下するまでの時間、横軸は劣化に起因するUV-B領域（280–315 nm）の逆数を配置した。屋外暴露試験結果は劣化が早く進行した$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ビーズを含む太陽電池用EVAフィルムの結果のみ掲載した。試験に用いた2種類の希土類錯体のプロットを確認した結果、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を含む太陽電池用EVAフィルムは$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むものと比較し、どの紫外線強度領域でも寿命が長いことがわかる。このことは用いた2種の錯体の分子構造差（チエニル骨格有無）による基本的な耐久性差が明確に現れたことが要因となっている。

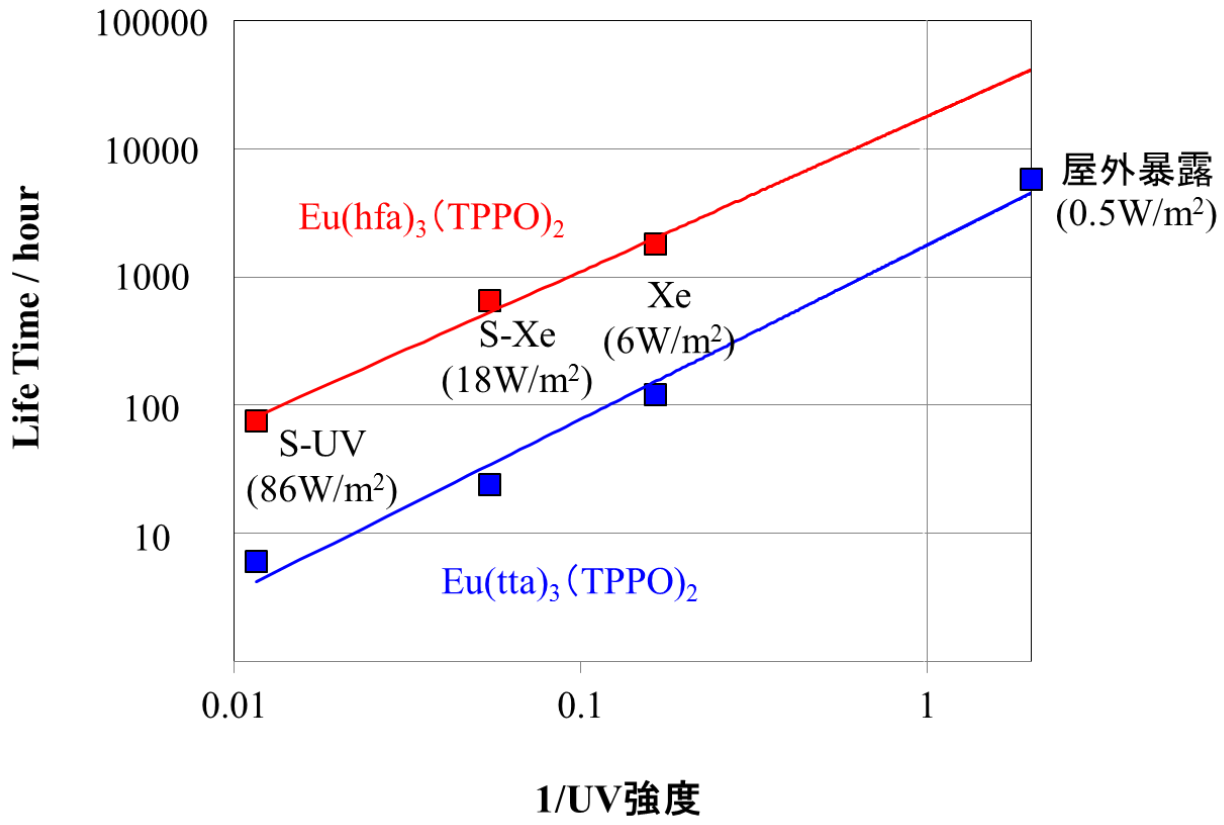


図2-14　各種紫外線光源を用いた寿命予測プロット

双方ともに紫外線強度の逆数と光耐久寿命データに高い相関性が得られた。$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムの寿命は得られた累乗近似式から算出した結果4500hと見積もられ、想定した日照時間から換算すると約1年の寿命となる。横浜で実際に行った屋外暴露から得られた寿命は8ヶ月となった。同様に$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズの屋外暴露環境における耐久寿命を予測した結果、相当発光強度が低下するまでの寿命は42000hの日照時間相当と見積もられ、年換算すると約10年程度の寿命となった。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含む波長変換型太陽電池フィルムの光耐久性は$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ビーズを含むものと比較すると10倍以上の耐久性を有すことが確認された。

2-4-5　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズ配合 EVA フィルムを用いた太陽電池測出力測定

太陽電池用EVAフィルムは一般的にシリコンソーラーセルの表面保護に用いられ、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含むEVAフィルムは基本性能に加えさらなるエネルギー変換効率の向上アプリケーションとして期待されている。本章で用いた波長変換型太陽電池EVAフィルムのシリコン太陽電池に対するパフォーマンスを見積もるため、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含むEVAフィルムをシリコン太陽電池モジュールに搭載した。そのEVAフィルムの配置図を図2-15に示す。光源に対して最前面に配置される白板ガラスは高い透明性を持ち、雨や雪、ほこりなどが内部に侵入しないようにするとともに雹や霰、作業時に重量物を誤って落とした時の物理的な衝撃から保護する役割を担う。最背面に設置されるバックシートは主にフッ素フィルムやポリエステルフィルム（PET）が主に用いられ、こちらも水分やほこりなどの浸入を防止することを目的に配置されている。

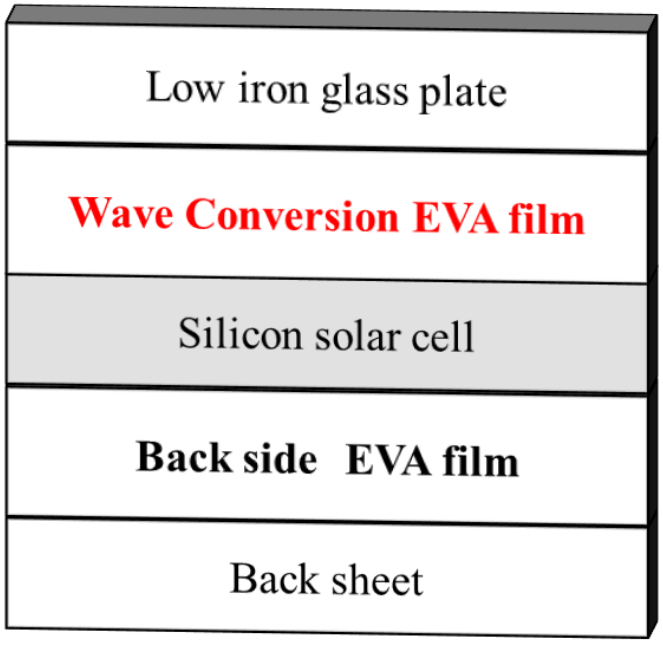


図2-15　太陽電池モジュールの構造

この構成で作成された太陽電池モジュールを用いて短絡電流効率を測定した。太陽電池モジュールの短絡電流は、ソーラーシミュレーターで測定した。その結果を図2-16に示す。

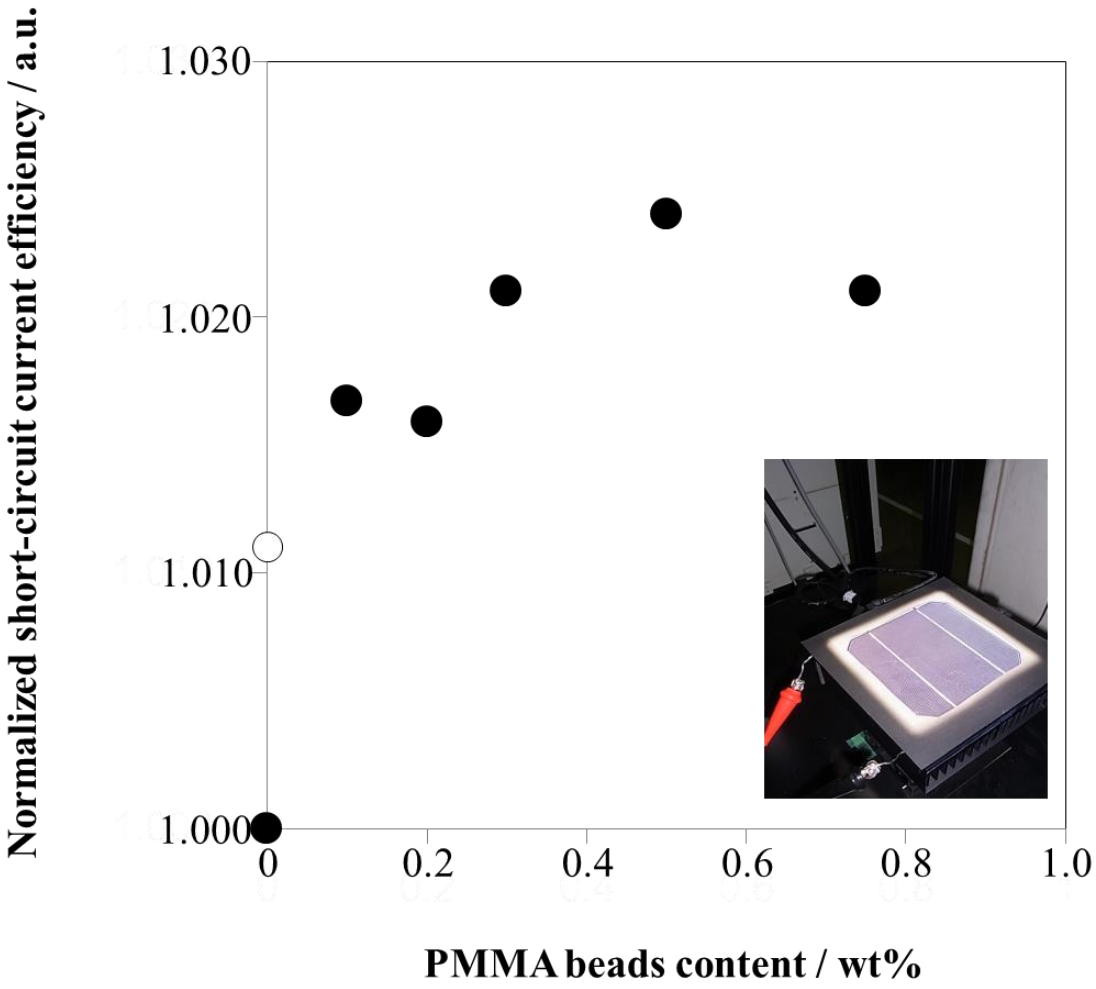


図2-16　太陽電池モジュールの規格化短絡電流効率
●：$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズ使用EVAフィルム、
○：$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズ不使用EVAフィルム、紫外線吸収剤有無

太陽電池セルの短絡電流効率は、紫外線吸収剤を含む市販のEVAフィルムを用いた太陽電池モジュールの評価結果で規格化した。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含む波長変換型太陽電池用EVAフィルムを用いた太陽電池モジュールの短絡電流効率は約1.02となり、この太陽電池の短絡電流効率は約2%向上（変換効率は約0.4%）した。また太陽電池セルの変換効率を0.9%向上[20]させた例には及ばないが、近年報告された有機色素や無機蛍光体を用いた太陽電池用フィルムの変換効率向上と比較してその上昇幅は遜色がない。フィルム部材単独の置換のみで得られる変換効率向上は。比較に用いた市販のEVAフィルムは紫外線吸収剤が含まれており、UV領域、特に350nm以下の光が発電素子に到達していない。波長変換ビーズ有無による純粋な波長変換効果を比較すると短絡電流効率は約1.2%の出力向上と見積もれる。

また、波長変換ビーズはその配合量を増加するほど、比例的に発光強度が高くなるが一定量を超えると発電効率の向上は発光強度向上とともに上昇していない。これは波長変換ビーズの配合量が増加するとともに光線透過率のロスが生じており、発光強度向上と透過ロスのトレードオフ状態になっていることが要因であると考える。

2-5 結言

太陽電池の変換効率向上アプリケーションとして希土類錯体を用いた太陽電池用フィルムの検討を行った。波長変換材料は希土類錯体を用い、分子構造は従来用いていたチオフェン系配位子を持つ構造から熱振動に強く、非対称構造を持つ$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を選択し、耐久性の向上を図った。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は発光量子効率が高く、励起波長帯が太陽電池の分光感度が低い領域に存在することから太陽電池の変換効率向上に対して好適な材料である。分子構造的にも光や熱に対する耐性が高い部類に入る$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$であったが、太陽電池用フィルムに用いるEVAポリマーマトリックス環境は有機過酸化物由来のフリーラジカルが存在し、さらに酢酸ビニル基の脱離による酸が発生するといった劣化因子が多く、希土類錯体を系内に直接分散させた場合はその機能が長時間維持できなかった。よって希土類錯体を保護する目的でPMMAによる希土類錯体の保護を行った。PMMAの原材料であるMMAは、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$との相性に優れ、錯体を容易に溶解してPMMA内に均一に存在させることができる。また、屈折率がベースポリマーのEVAとほぼ同じ値を示し光学的な界面がほぼ無い状態に近いため、透明性に影響を与えずに錯体保護を行うことができる。

また、開始剤を用いて分子を重合させるため高分子量のポリマー構造を形成する。これらがEVA内の酸やラジカルに対し物理的な界面となり、劣化要因の以降速度を低下させ、錯体の劣化を大幅に抑制した。架橋構造を持つPMMAは分子量も高く、樹脂膨潤による脱落などの影響も受けにくい。よって希土類錯体を効果的に保護するこ

とができた。結果、PMMA保護層有無により耐久性(発光特性)が向上し、Eu(III)錯体含有PMMAビーズを含む波長変換太陽電池用フィルムの劣化寿命を大幅に伸ばすことができた。同じPMMA保護層を用いても熱や光劣化に劣る$Eu(tta)_3(TPPO)_2$は、大きな性能低下が見られた。これは錯体分子構造に劣化を受けやすいチオフェン構造を有すことが原因と考えられ、錯体そのもののの耐久性能の影響が強くでたと考えられる。$Eu(tta)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズを含む太陽電池用フィルムの発光強度は屋外暴露において8ヶ月でその機能を失ったことからも錯体分子構造選択の重要さがわかる。一方、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は工業的な試験結果からもその寿命が10年レベルにあり、一定の耐久性を示す。また、出力向上効果も市販品対比2%、波長変換剤有無で比較しても1.2%の短絡電流向上が見られ、耐久性と出力向上の二つの機能を両立させた。このことから、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズを含む太陽電池用EVAフィルムは従来の波長変換型フィルムと比較して耐久性が向上し、さらにシリコン太陽電池の発電効率向上が期待できる部材であるといえる。

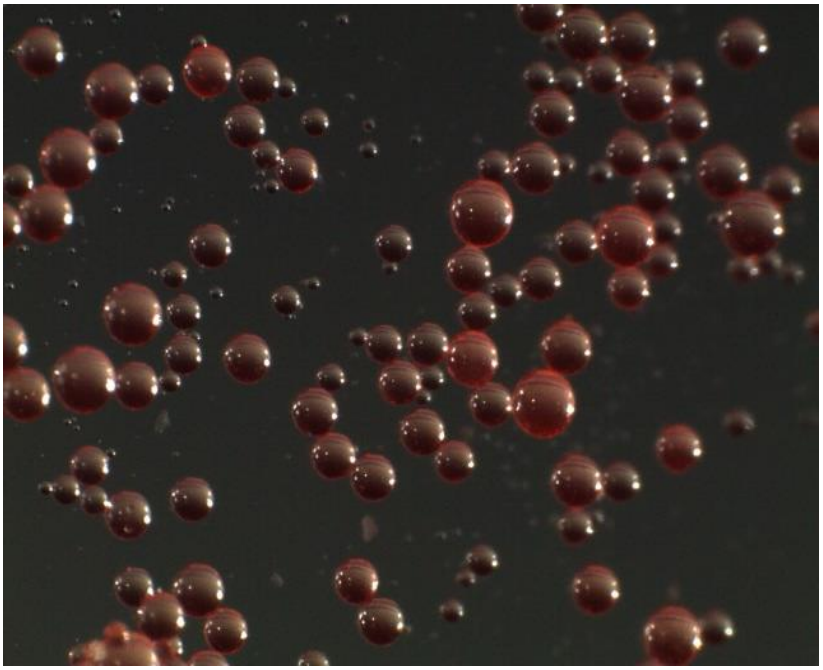
2-6 引用文献

1. X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 173-201.
2. B.S. Richards, K.R. McIntosh, *Prog. Photovolt.*, **2007**, 15, 27-34.
3. L. Damos, T. Parel, T. Markvart, V. Barrioz, W. S. M. Brooks, S. J. C. Irvine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 98, 486-490.
4. E. Klampaftis, R. Ross, K. McIntosh, B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, 93, 1182-1194.
5. A. Donne, M. Acciarri, D. Narducci, S. Marchionna, S. Binetti, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2009**, 17, 519-525.
6. M. Katkoba, M. Bochkarev, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6599-6612.
7. Z. Ahmed, K. Iftikhar, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 63696-63711.
8. J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2357-2368.
9. Y. Fu, T. Wong, Y. Yan, X. Hu, *J. Alloy. Comp.*, **2003**, 358, 235-244.
10. G. Blasse, B. C Grabmaier, *Luminescent Materials, Springer-Verlag, NewYork*, **1994**.
11. A. Vogler, H. Kunkely, Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States, in: H. Yersin (Ed.), *Topics in Current Chemistry, Transition Metal and 511 Rare Earth Compounds*, vol. 213, Springer-Verlag, New York, **2001**.
12. R. Gao, D. G. Ho, B. Hernandez, M. Selke, D. Murphy, P. I. Djurovich, M. E Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14828–14829.
13. J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J.C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1713–1727.
14. X. -M. Yu, G. -J. Zhou, C. -S. Lam, W. -Y. Wong, X. -L. Zhu, J. -X. Sun, M. Wong H. -S. Kwok, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1518-1527.
15. B. K. Kaletas, R. M. Williams, B. Konig, L. De Cola, *Chem. Commun.*, **2002**, 521, 776–777.
16. S. S. Sun, A. J. Lees, P.Y. Zavalij, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3445–3453.
17. X. Wang, O. Wolfbeis, R. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7834-7869.
18. M. Tropiano, N. L. Kilar, M, Morton, H. Rahman, J. J. Davis, P.D. Beer, S. Faulkner, *J. Am. Chem.* Soc., **2011**, 133, 11847–11849.
19. L. D. Carlos, Rute A.S. Ferreira, Veronica de Zea Bermudez, Beatriz Julian-Lopez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 536–549.
20. S. V. Eliseeva, Jean-Claude G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189–227.
21. T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 4054–4058.

22. M. Segawa, *Mater. Stage*, **2009**, 9, 92–94.
23. T. Fukuda, S. Kato, E. Kin, K. Okaniwa, H. Morikawa, Z. Honda, N. Kamata, *Opt. Mater.*, **2009**, 32, 22–25.
24. N. Kamata, *Funct. Mater.*, **2011**, 30, 31–37.
25. M. Fernandes, V. Bermudez, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3892-3901.
26. K. Hara, A. Masuda, *応用物理*, **2015**, 84, 648-653.
27. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, J. *Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 1697–1702.
28. Y. Hasegawa, Y. Kimura, K. Murakoshi, Y. Wada, J. Kim, N. Nakashima, T. Yamanaka, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 10201–10205.
29. P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. V. Deun, K. V. Hecke, L. V. Meervert, K. Binnemans, *Chem. Commun.*, **2005**, 4354–4356.
30. L. A. Escobar, W. Q. Meeker, *Statical Sci.*, **2006**, 21, 552–577.
31. G. Anderson, M. Scott, *Clin. Chem.*, **1991**, 37, 398-402.
32. D. Fujishima, A. Yano, T. Kinoshita, M. Taguchi, E. Maruyama, M. Tanaka, *Panasonic Tech. J.*, **2012**, 57, 40–45.

第 3 章

Eu(III)錯体含有耐湿熱発光コポリマービーズを用いた波長変換型太陽電池用フィルムによるシリコン太陽電池の変換効率改善



3-1 緒言

第二章では強固な分子構造を持つ発光性Eu(III)錯体、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ (hfa:hexafluoroacetylacetonate, TPPO: Triphenylphosphineoxide)を用い、さらにPMMAビーズによる保護層を構築し、高い光、熱耐久性を有す波長変換型太陽電池用フィルムを創生した。その結果、屋外使用で10年間の光耐久性を示す可能性を秘め、従来型の希土類錯体を用いた太陽電池用アプリケーションと比較し大幅な耐久性向上を達成した。また、これらを用いた太陽電池モジュールは市販の太陽電池用EVAフィルムに対して短絡電流効率が約2%向上し、純粋な波長変換効果としては1.2%の短絡電流効率向上が見られた[1]。Zhang、Liu 、Moudamらも高い発光量子収率を持つEu(III)錯体含有発光性PMMAマトリックスについて述べており、汎用ポリマーであるPMMAとEu(III)錯体の共存により様々な形態での用途展開が検討されている[2-11]。スチレンにEu(III)錯体を含有し、発光性のスチレンナノ粒子を作成した例もある[12]。

PMMAによる保護は、PMMA内部に存在するEu(III)錯体に対し、ポリマー媒体から受ける様々な外乱に対する耐久性を付与する。これを太陽電池用フィルムに用いることで光、熱に対する耐久性を向上させるとともに太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる[1]。

ここでEu(III)錯体含有PMMAビーズを用いた太陽電池用EVAフィルムの貯蔵安定性試験結果を図3-1に示す。貯蔵安定性試験とは通常の保管や高温多湿地域環境、輸送中の環境を考慮した保管耐久性試験のことである。具体的には太陽電池用EVAフィルムを230mm四方にカットし、100枚を積層して周囲を0.15mmのポリエチレン製フィルムで覆い、30℃60%RHや40℃90%RHに調整した湿熱オーブンに保管し、指定期間毎に取り出して発光強度の測定を継続的に行う。第二章で作製したEu(III)錯体含有PMMAビーズを用いた太陽電池用EVAフィルムは貯蔵安定性試験直後から発光強度の低下が確認され、特に40℃90%環境においては12ヶ月を経過する頃にはほとんど発光が確認されなくなった。30℃60%環境において劣化は見られたものの、40℃90%環境における試験と比較すると発光強度低下速度は小さくなった。高温負荷のみの耐久試験では発光強度の低下が見られないことから試験環境中に含まれる湿度（水分）が悪影響を及ぼしたものと推定された。架橋剤の飛散による架橋特性低下、シランカップリング剤の飛散や加水分解による接着性低下はこの試験期間中は発生しておらず、波長変換材料である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズの発光強度のみが低下していた。

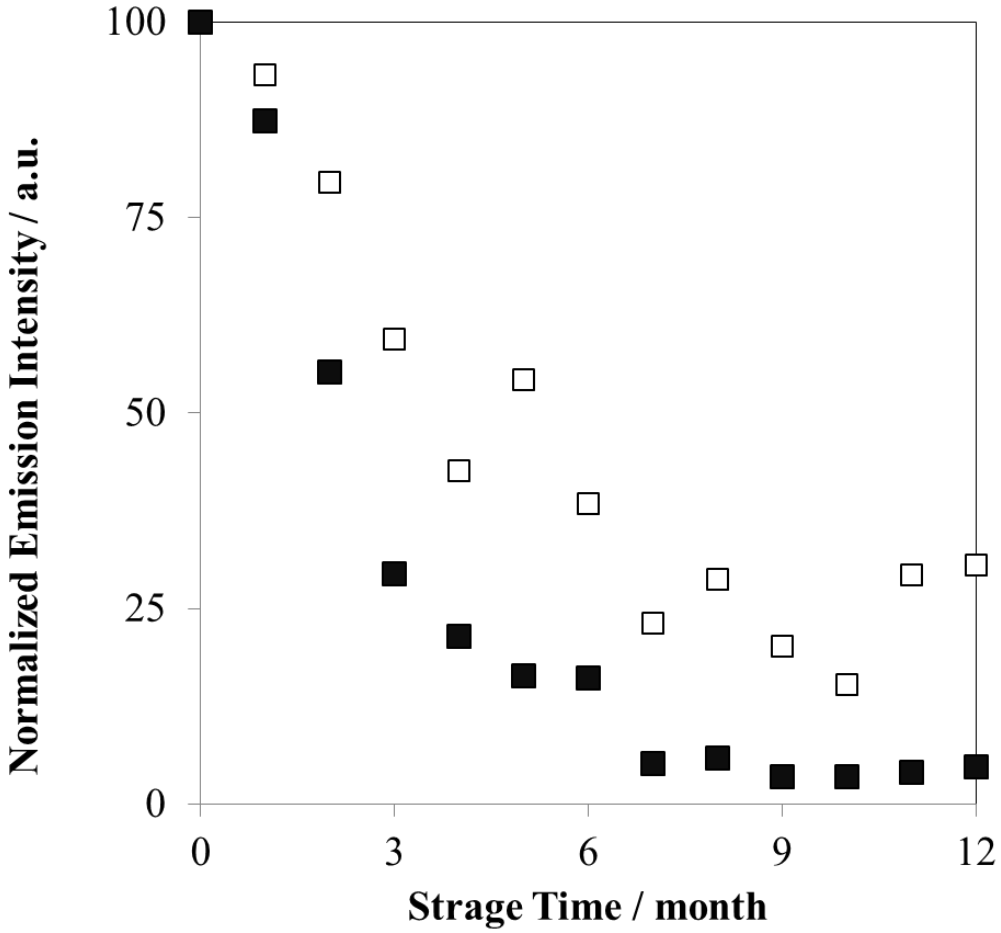


図3-1　波長変換型太陽電池用EVAフィルムの貯蔵安定性（発光強度維持率）
（□:30℃60%RH、■:40℃90%RH）

次に希土類錯体単独および波長変換材として用いた発光性PMMAビーズのみをガラス板で挟み、端部を解放した積層体を85℃85％RH環境に250h設置し、試験後の紛体に302nmの紫外線ランプを照射して発光を目視で確認した。その結果を図3-2に示す。

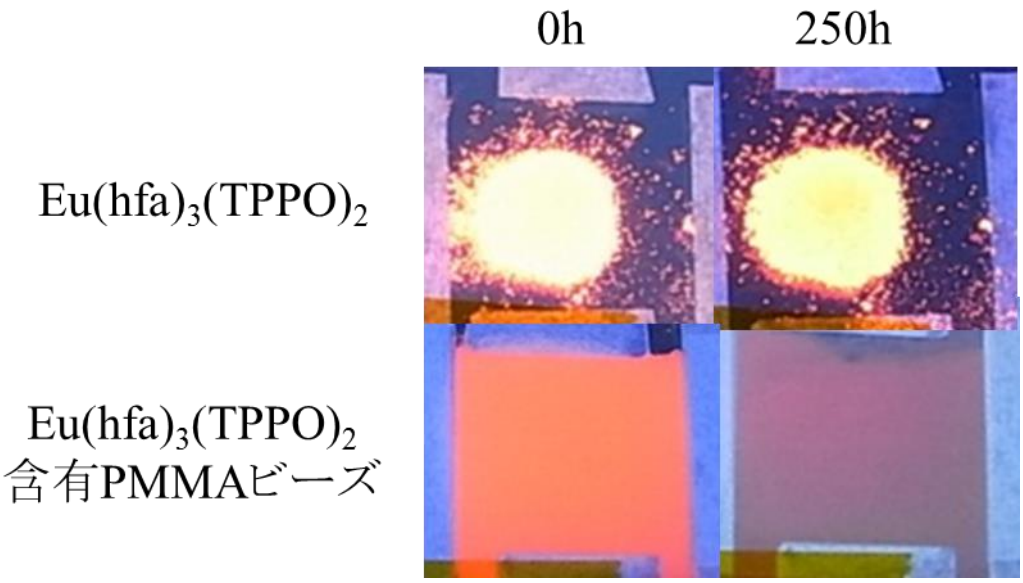


図3-2　85℃85%RHに設置した希土類錯体、波長変換ビーズの発光状態

Eu（III）錯体単独では発光強度の低下が確認されなかったがEu(III)錯体含有ビーズには大きな発光強度低下が確認された。このことから、希土類錯体自身の水分による劣化は考えにくく、湿熱環境においてPMMAビーズマトリックス内部に希土類錯体を劣化させる何らかの変化が生じている可能性が示唆された。

次に、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズを単独でサンプル瓶に投入し、それぞれ85℃のドライオーブン、85℃85％RHの湿熱オーブンに250h静置した後取り出した。取り出した試料に302nmのUVランプを照射した際の発光状態を図3-3に示す。

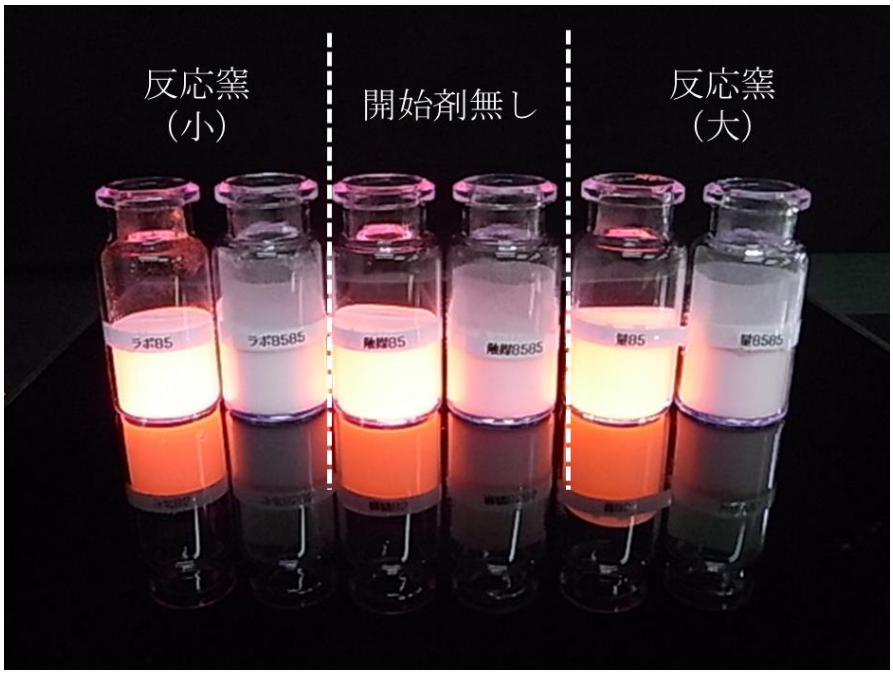


図3-3　耐久環境に250h静置したEu(III)含有PMMAビーズの発光状態
（左：85℃ドライオーブン、右：85℃85%RH湿熱オーブン）

85℃のドライオーブンで暴露したものには、発光低下が全く確認されなかったが、同温度でも湿度が加わることで極端な発光低下が確認された。反応窯の大きさでも劣化挙動が変わらなかったことから重合時の問題ではなく、PMMAマトリックスの組成に原因があると考えられる。また、重合開始剤を除いて作製したPMMAビーズの発光は低下しているものの、通常の製法で作製したものと比較して発光を維持する傾向が見られた。PMMAマトリックスはメタクリル酸メチルと重合開始剤を用いた重合により合成される。一般的に、ベンゾイルパーオキサイド（BPO）と2,2’-azobisisobutyronitrile (AIBN)がそれぞれ低温反応用、高温反応用の懸濁重合開始剤として用いられる。一般的にPMMAビーズは、光学フィルム等の艶消し剤ブロッキング防止剤として用いられることから、比較的硬度が高い設計となっている。そのため、重合開始剤は重合度の不足が無いように必要十分量添加することが多い。

また、PMMAの重合開始剤に用いられるBPOはラジカル発生剤として機能するが、その分子構造上、水分存在下で酸を発生することが知られている[13]。その反応スキームを図3-4に示す。

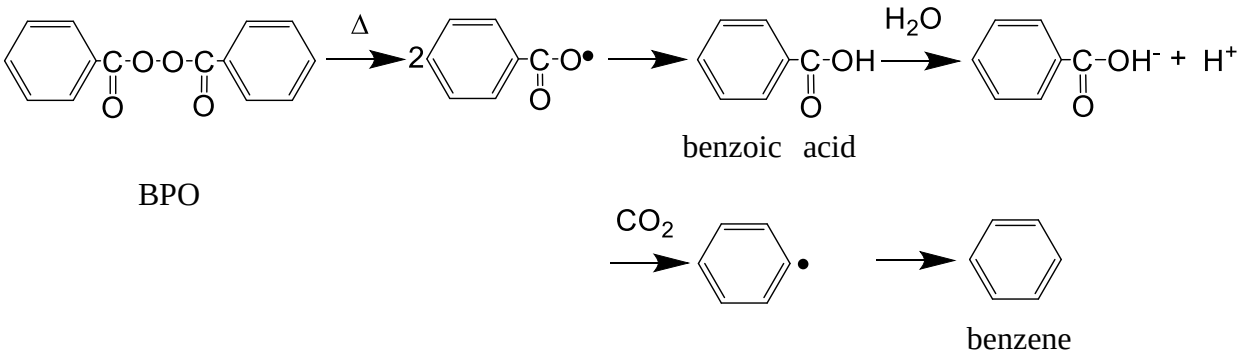


図3-4　PMMA重合中、製造後におけるBPOの化学構造変化

PMMA中にプロトン源が存在することにより、湿度環境下で吸湿したポリマー内部をプロトンが自由に移動できるようになり、PMMA内部に格納されたEu(III)錯体の劣化を誘発してしまう可能性がある。これらの化学的知見により、Eu(III)錯体を含み、耐湿安定性を備えたPMMAビーズへの改良が必要とされている。本章では強発光特性を持つEu(III)錯体である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ （図3-5） を含み、新しい耐酸、耐水ポリマーマトリックスを構築したPMMAコポリマービーズの設計を検討した。

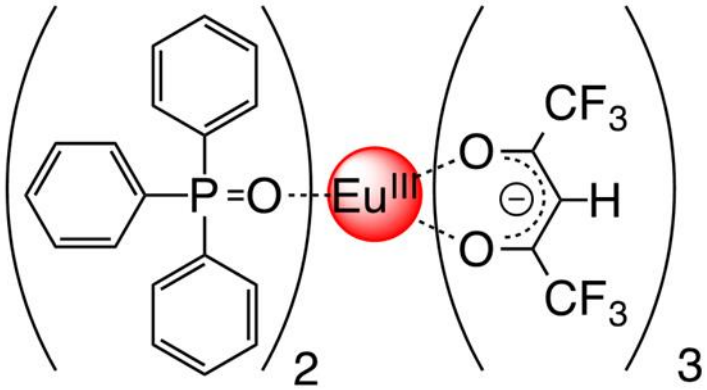


図3-5　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の化学構造

発光性ポリマーマトリックスは高温高湿環境に対する疎水性を向上させることを目的とし、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）とスチレン(St) またはトリフルオロエチルメタクリレート(TF) コポリマーの導入を検討した。PMMAに対し親水性の低い疎水性コポリマーを導入することにより水分子の侵入を防止することができる。

発光性$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は有機媒体中で高い量子収率を示す（Φ=65%）。Eu(III)錯体を含むポリマーフィルムからBPO、水を除去することは、高温高湿環境における安定構造を構築するための重要な要素であると考えられる。発光性ビーズの高温高湿耐久性は40℃90%RH、85℃85％環境下で発光強度推移を観測し、さらには波長変換型太陽電池用フィルムとして、シリコン太陽電池の出力向上についても検証を行った。

3-2 実験

3-2-1 装置

FT-IR測定には、Perkin-Elmer system 2000 FT-IR spectrometerを用い、室温で測定した。^{1}H NMR測定には、JEOL AL-300 spectrometer (400 MHz)を用いた。ケミカルシフト(ppm)は^{1}H NMR分光器の内部標準であるテトラメチルシラン（TMS）と比較した。光照射条件下における太陽電池の短絡電流測定は三永電機 XES-220CS1 ソーラーシミュレーターを用いた。光照射下の太陽電池モジュールの短絡電流はSAN-EI ELECTRIC XES-220CS1 solar simulatorを用いて測定した。励起、発光スペクトルは日立ハイテクサイエンス製F-7000により測定した。太陽電池封止膜の湿熱耐久性はエスペック製PH-4KTを用い、85℃85%環境において実証を行った。

3-2-2 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の合成

$Eu(hfa\text{-}H)_3(H_2O)_2$ (4.28 g, 6 mmol)とtriphenylphospine oxide (TPPO) (2.78 g, 10 mmol)を含むメタノール溶液(100ml)を撹拌条件下で12h還流させ、その反応混合物をロータリーエバポレーターにより濃縮した。ヘキサン溶媒を過剰に加えた再沈処理物をトルエンで複数回洗浄することにより粗製結晶を得た。さらに熱トルエン／シクロヘキサンによる再結晶処理により、白色針状結晶を得た[7]。

Eu (hfa) $_3$(TPPO) $_2$. Yield: 74%. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3-$COCD_3$, TMS):δ = 5.41 (s, 3H : -CH), δ = 7.62-7.66 (m, 12H : Ar), δ = 7.79-7.83 (m, 6H : Ar), δ = 8.65 (s, 12H : Ar) ppm. Selected IR (KBr): ν = 1125 cm^{-1} (P=O), 1150-1250 cm^{-1} (-CF), 1650 cm^{-1} (-C=O). Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{33}EuF_{18}O_8P_2$: C, 46.07, H, 2.50; found: C, 46.03, H, 2.51.

3-2-3 Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$を含むPMMAコポリマービーズの調製

PMMAコポリマービーズの反応スキームを図3-6に示す。Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ (0.3g)を指定割合で混合したメタクリル酸メチルとスチレン、またはトリフルオロエチルメタクリレートに溶解させ、AIBN（0.3g）、エチレンオキサイドジメタクリレート（10g）を室温で加えた。その溶液をイオン交換水に加え、55℃条件で1h撹拌させた後、95℃に昇温し、3時間懸濁重合させることによりPMMAコポリマービーズを得た。ベンゾイルパーオキサイド（BPO）共存による影響を確認するため、一部のPMMAビーズ作成にはBPO（0.5g）を添加した。その他重合条件は全て同一方法で行った。

IR (KBr): v = 1123(-CF), 1130 (P=O), 1700 (-C=O) cm^{-1}.

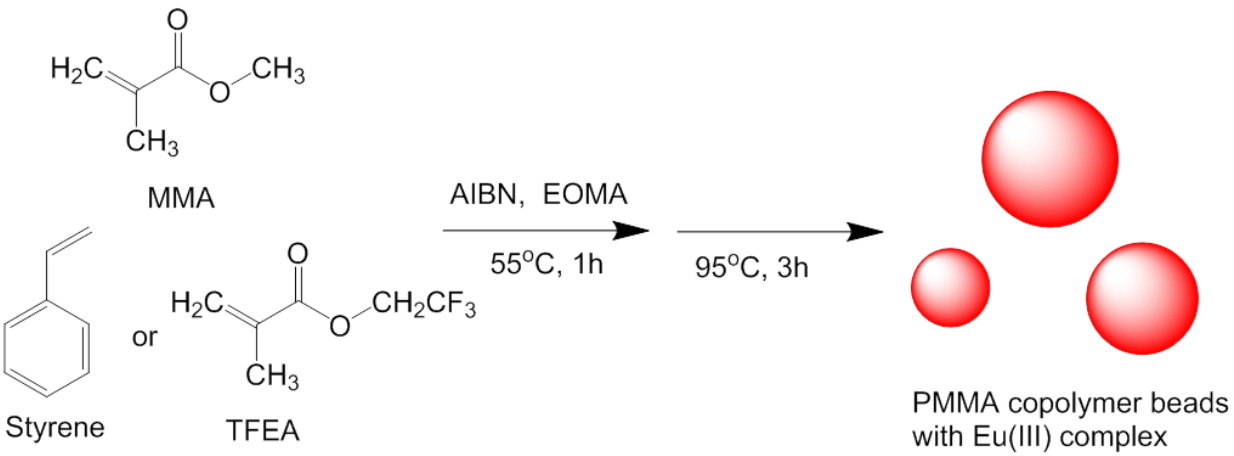


図3-6 Eu(III)錯体含有PMMAコポリマービーズの調製方法

作製した試料は以下のように表記した。

- PMMA-Eu： Eu(III)錯体を含むポリメタクリル酸メチル共重合体
- PMMA-St-Eu： Eu(III)錯体を含むメタクリル酸メチルとスチレンの共重合体
- PMMA-TF-Eu： Eu(III)錯体を含むメタクリル酸メチルとトリフルオロエチルメタクリレートの共重合体

3-2-4 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 含有コポリマービーズを含む EVA フィルムの調製

ペレット状のEVAレジン（コポリマー比はエチレン：酢酸ビニル＝74:26）100gに、トリアリルイソシアネート (0.5 g)、t-butyl peroxy-2-ethylhexyl monocarbonate (0.5 g)、シランカップリング剤 (0.3 g)、Eu錯体を含むPMMAコポリマービーズを混合させ、アルミ箔でふたをしたプラスチック製容器内に入れ、60℃で1時間保温した。保温時間中、複数回内容物を撹拌し、粉状添加剤や液状添加剤がカップ容器内壁に付着していないことを確認した。保温工程は液体添加剤をポリマー内部に含浸させるとともに、粉末添加剤をポリマー表面に付着させることを目的とした。保温処理後、プレス機を用いて配合剤が含浸したペレットを溶解した後、75℃に設定した二本ロール混練機を用いて配合物を10分間、15m/minの速度で混練した。その後、カレンダー成形機を用いてフィルムを製膜し、EVAフィルムの厚さを0.5mmに調整した。

3-2-5 湿熱耐久性試験用合わせガラスサンプルの調整

PMMAビーズを含む太陽電池用EVAフィルム（厚さ0.5 mm）を、厚さ3mmの白板ガラス2枚で挟みこんだ。この試験体を、太陽電池作製用真空ラミネーターを用い、真空条件下、150℃の熱板上で5分加熱して太陽電池用EVAフィルム内部のエアーを除去し、ガラス表面に仮圧着した。その後、搭載されているゴム製のダイヤフラムを用いて大気圧で20分間プレスし、架橋反応を進行させ、試験体を作製した。調製された合わせガラスサンプルは光線透過率、ヘイズ測定などの初期物性と、耐湿熱耐久試験時の発光特性評価用に用いた。

3-2-6 シリコン太陽電池モジュールの調製

太陽電池評価を行うためのモジュール製作は以下の手順で実施した。厚さ3mmの白板ガラス、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ビーズ入り太陽電池用EVAフィルム（厚さ0.5mm）、Ferrotech社製単結晶シリコンソーラーセル（厚さ0.2mm）、PMMAビーズを含まない太陽電池用EVAフィルム（厚さ0.5mm）、ポリビニルフロライドフィルム（厚さ0.35mm）をこの順で積層し、150℃に設定した太陽電池用モジュールラミネーターを用いて5分間脱気した後、内蔵されたゴム製ダイヤフラムを用い、20分間加熱しながら大気圧でプレス処理を行うことで太陽電池モジュールを得た。

3-3 結果と考察

3-3-1 Eu(III)錯体と発光性ビーズの光物理特性

$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を先行文献14に基づき、メタノール中で$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$とTPPOの錯体交換反応により合成した。化学構造をNMR、IR、元素分析により同定を試みた。Eu(III)錯体は、三つのジケトネート配位子と、二つのTPPO配位子から構成されている。Eu(III)錯体を含むPMMAコポリマービーズには、モル比管理下でMMAとスチレン、またはトリフルオロエチルメタクリル酸メチルを組み合わせ、さらにAIBNを用いて重合した。PMMA-St-Euビーズ（MMAに対し、スチレン20wt%）の定常状態の吸収、発光スペクトルを図3-7に示す。

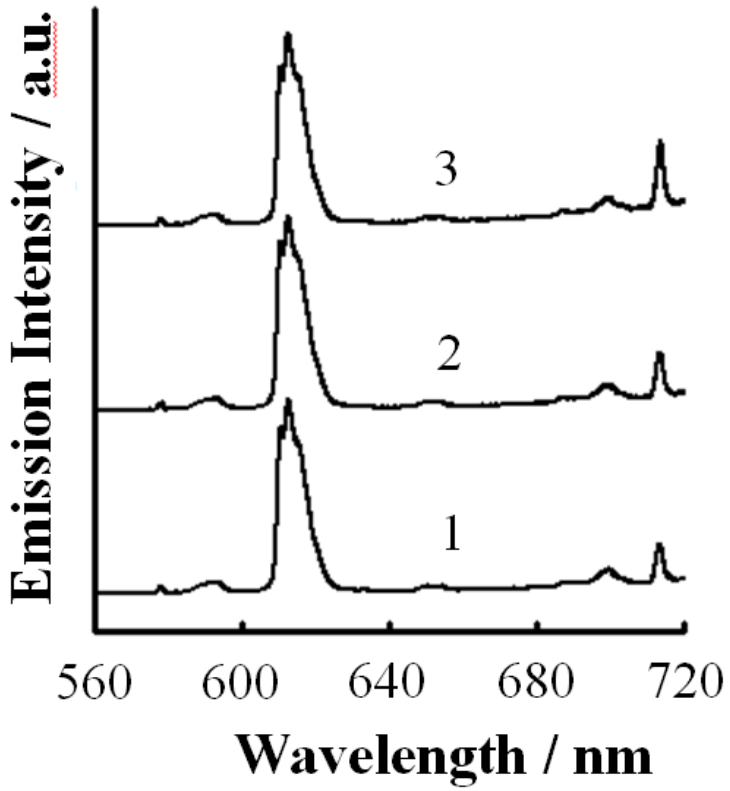


図3-7 各種PMMAビーズの発光スペクトル
1.PMMA-St-Eu（BPO抜き）、2. PMMA-Eu(BPO抜き)、3. PMMA-Eu（BPOあり）)

Eu(III)錯体の発光バンドは578、592、613、650、698nmに観測され、それぞれ$^5D_0$－^7F_j（J=0、1、2、3、4）の4f－4f遷移に相当する。スペクトルは希土類イオンの周辺環境に影響を受けない592nm（$^5D_0$-$^7F_1$）の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用い、標準化を行った[14]。 613nm($^5D_0$–$^7F_2$ 遷移) と700 nm($^5D_0$–$^7F_4$ 遷移)に見られる発光帯は配位幾何学に強く依存する電気双極子遷移に帰属する。励起スペクトルの波長はジケトネート配位子のπ（HOMO）とπ(LUMO)軌道間のエネルギーギャップに依存する。PMMA–St–Eu (MMA with St 20 wt%)のスペクトル形状は第二章で報告した$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$含有PMMAビーズとほぼ一致した。

PMMAビーズの発光減衰寿命曲線はミリ秒スケールにおける寿命を持ち、指数関数的減衰で定義される。（図3-8） 発光寿命は減衰プロファイルの対数プロットの傾きより求められる。PMMA–St–Euビーズ, PMMA-Euビーズ、BPOを含むPMMA-Euビーズの発光寿命は、それぞれ、0.71ms、0.69ms、0.63msとなった。

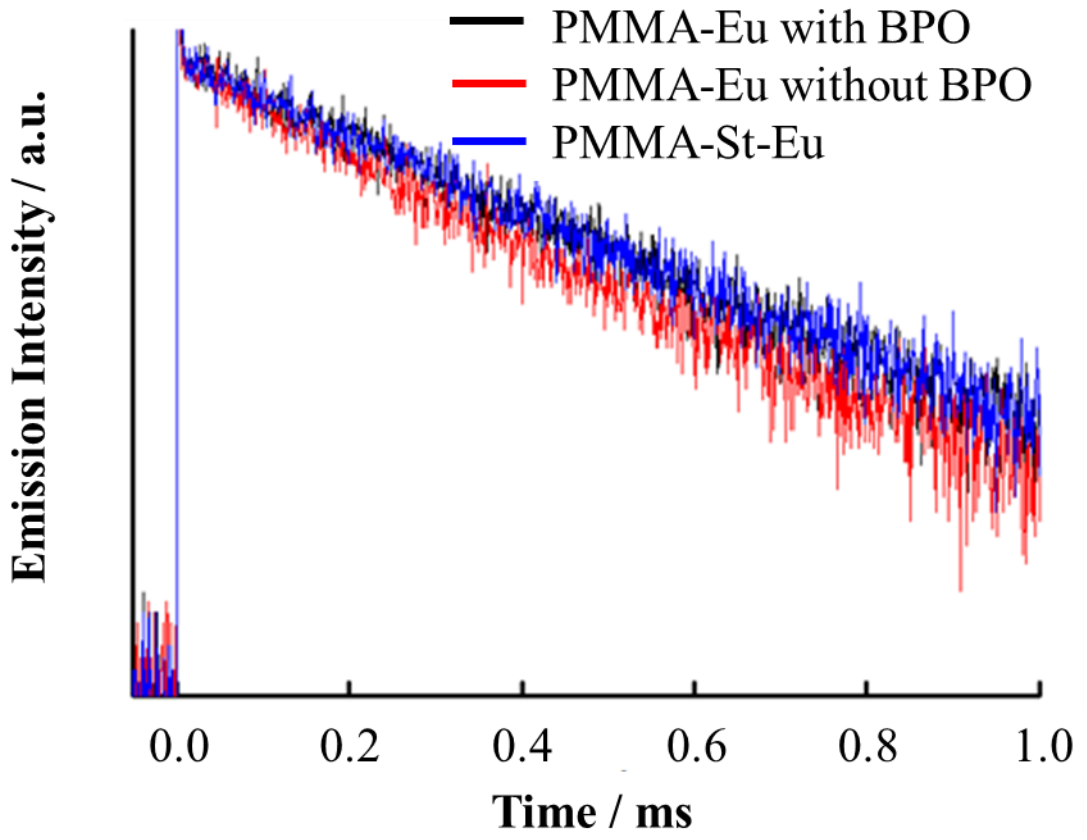


図3-8 PMMAビーズの発光寿命曲線（黒：PMMA-Eu（BPO含有）、
赤：PMMA-Eu（BPO非含有）、青：PMMA-St-Eu（BPO非含有）
Excited at 355 nm (Nd:YAG 3ω.pulse width 5ns）

BPOを含まないPMMA–St–EuとPMMA-Euビーズの発光寿命は、BPOを含むものと比較して長くなった。一般的に発光寿命の低下は熱振動緩和の増加による無放射失活速度定数の増加によるものである。PMMA-Euビーズは内部でBPO由来の安息香酸が発生し、合成から測定までの期間にも発光強度が低下している可能性が高く、内部に封入したEu(III)錯体の劣化が促進されたことが原因と考えられる。希土類錯体として用いた$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の発光量子収率は発光スペクトル、発光寿命から、第二章で用いたものとほぼ同一であり、既報から65%と見積もられる[8]。このことからPMMA-St-Euビーズ、PMMA-TF-Euビーズの発光挙動は第二章で報告したPMMA-Euビーズと同等性能であると考える。

302nmの紫外光を照射した際のPMMA-St-Euビーズの光学顕微鏡像を図3-9に、粒度分布を図3-10に示す。紫外線照射によりPMMA内に分散した$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は均一に赤色発光し、赤色発光可能なPMMAコポリマービーズであることを確認した。平均粒径は79.2μmであり、スチレンを含み、重合開始剤であるBPOを含まない材料構成でも第二章で作製したPMMAビーズとほぼ同じ粒径となった。これは、ポリマーマトリックスの大半が従来と変わらないPMMAであること、および希土類錯体である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$が新たに加えたスチレンにもある程度溶解しやすく、重合開始前の粘度等の溶液状態に大きな変化が無かったことが理由と考えられる。

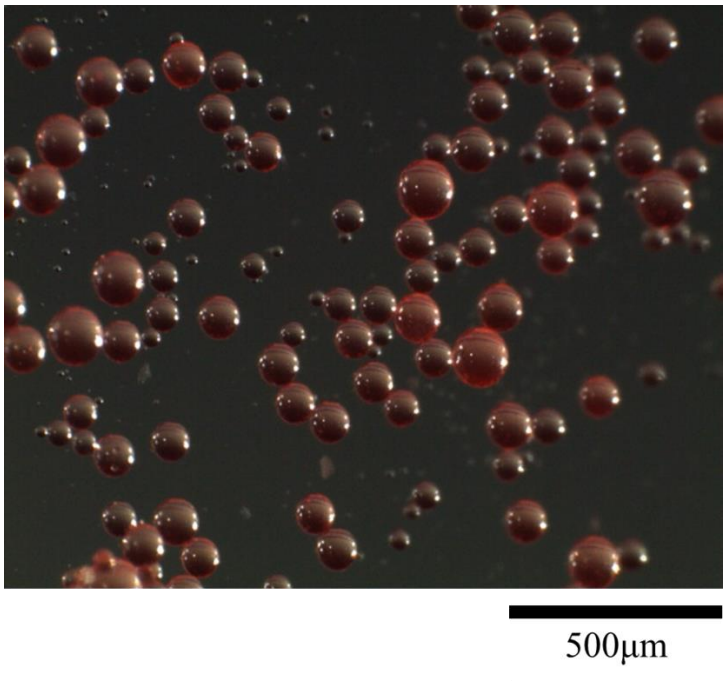


図 3-9　UV 照射時（302nm）における、PMMA-St-Eu（スチレン含量 20wt%）の光学顕微鏡像

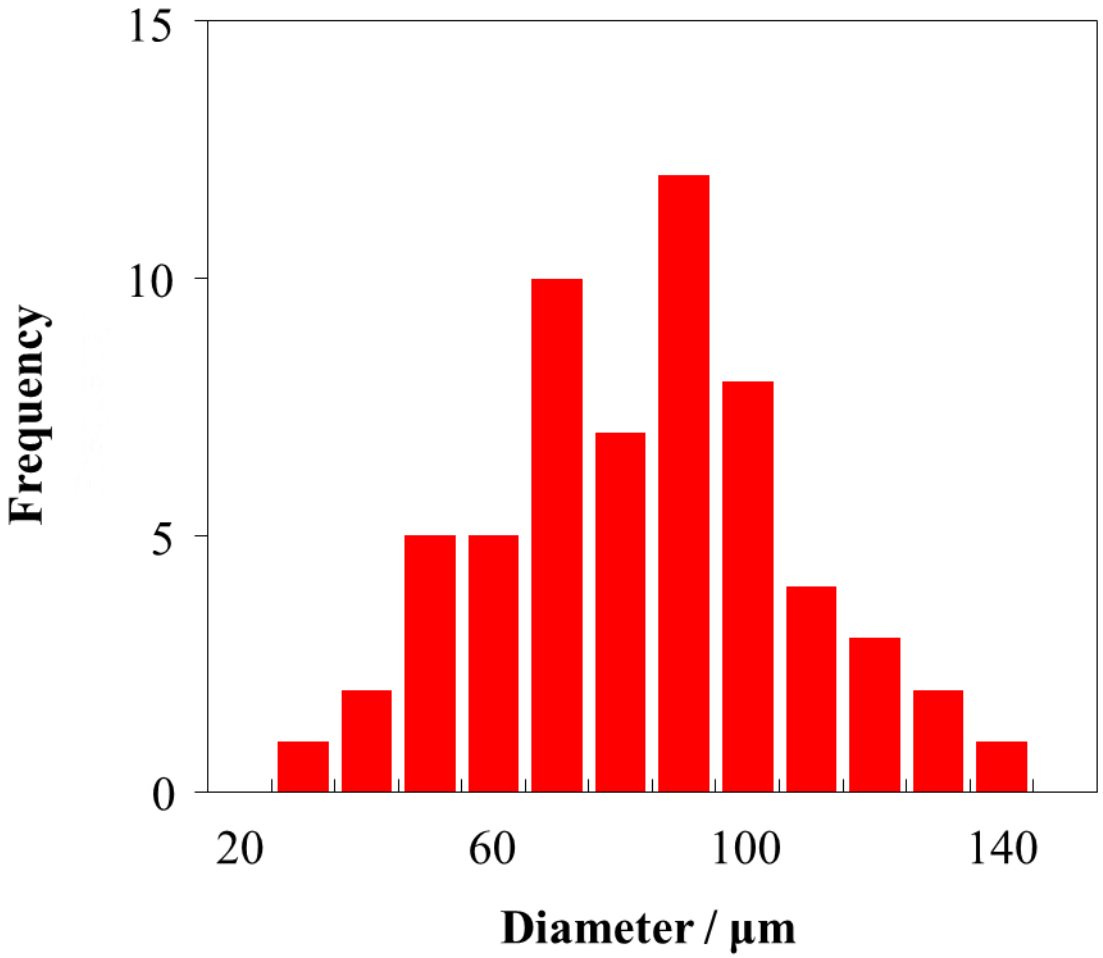


図3-10　PMMA-St-Eu（スチレン20wt%）の粒度分布

PMMA-St-EuにはPMMAと屈折率の異なるスチレンを共重合させている。そこでビーズ単独での屈折率評価を実施した。その結果を図3-11に示す。PMMA-St-Euの屈折率はスチレン含有量を増加させるとともに上昇し、20wt%まではほぼ含有量に対し線形推移することがわかる。このことから、この配合量範囲ではMMAとスチレンの共重合体はそれぞれの単体が持つ屈折率差異を配合比率でコントロール可能であることが示唆される。また、線形推移とからスチレンとMMAはブロック共重合のように局所的に偏在することなく、ランダムかつ均一な共重合構造体となっていることが示唆される。スチレンを30wt%以上配合したPMMA-St-Euビーズは、やや屈折率が高い傾向がある。これは、スチレン含有量が多くなったため、Eu(III)錯体のスチレンへの溶解度が原因となり、局所的な偏在状態が生じているためと考える。

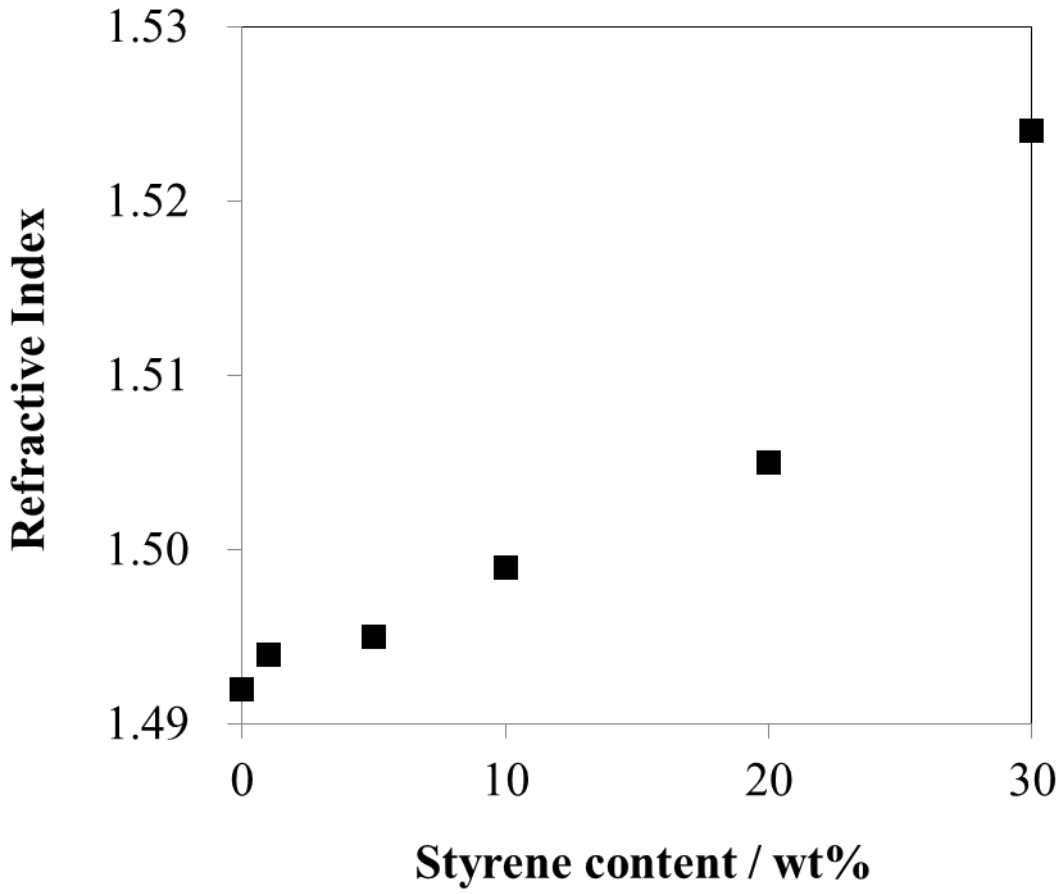


図3-11　PMMA-St-Euビーズ中に含まれるスチレン含有量と屈折率の関係

3-3-2　耐水性モノマー導入による耐湿熱性向上検討

PMMA-Eu ポリマービーズに耐水性を付与するにあたり、耐水コポリマーの最適含有量を検討した。Eu(III)錯体である、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を 0.1wt%、開始剤として BPO を使用し、スチレン濃度を変えた PMMA-St-Eu ビーズを調製し、85℃85%RH 環境に 250h 放置して発光強度残存率を評価した。その結果を図 3-12 に示す。

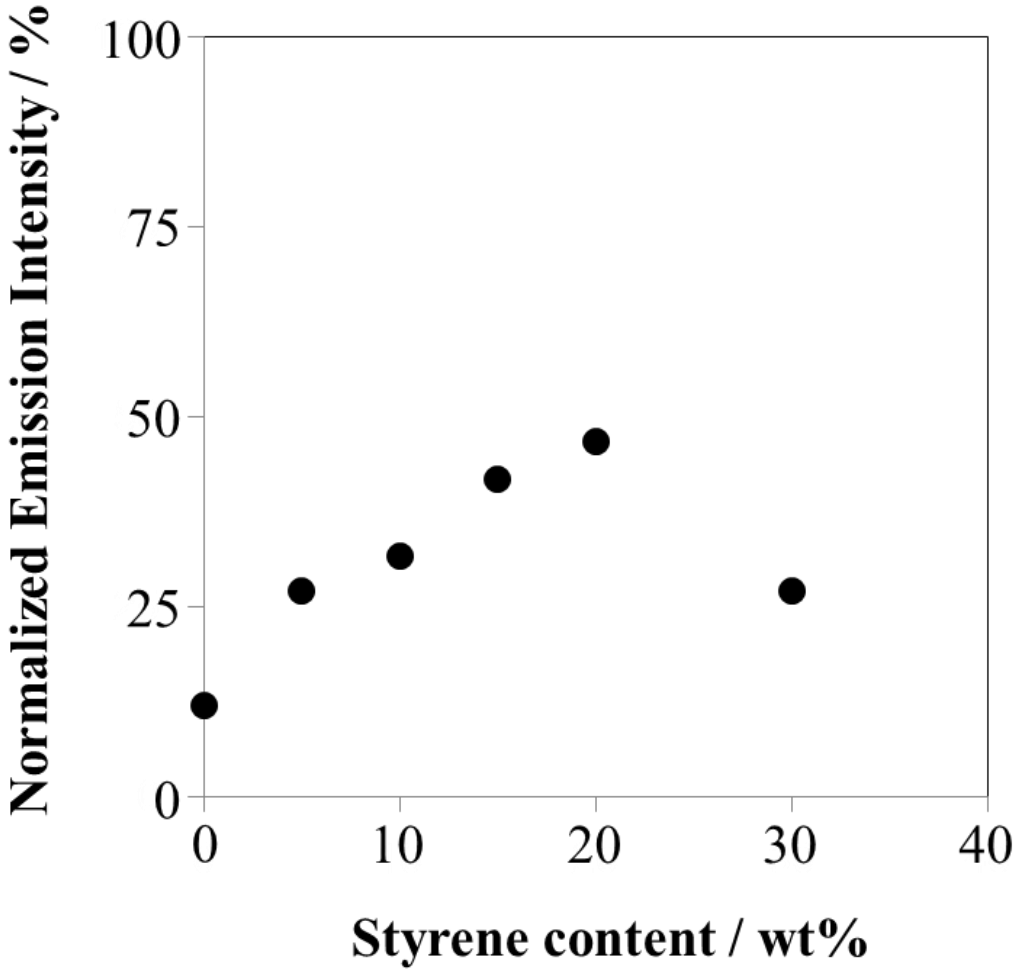


図 3-12　様々なスチレン含量の PMMA－St-Eu ビーズ（BPO 含有）の
湿熱環境における相対発光強度保持率（85℃85%RH、250h 後）

なお、図 3-12 の Y 軸の規格化発光強度（パーセンテージ）は PMMA-St-Eu ビーズの湿熱処理前を 100%とした相対値である。湿熱環境下(85℃85%RH)で 250h 経過した、BPO を含む PMMA-ST-Eu ビーズの発光強度保持率は従来のスチレン未添加の PMMA-Eu ビーズに対し大幅に高まっており、スチレン含有量が 20wt%までの領域ではスチレン含量増加に伴い発光強度保持率が向上していることが確認された。湿熱試験における発光強度低下は太陽電池用 EVA フィルム内の $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の劣化により生じたものである。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の劣化は、85℃85%RH 環境下において、EVA の加水分解反応により生じた酢酸 [15,16]、さらに重合過程で生じたベンゾイルパーオキサイド由来の安息香酸による劣化が原因と考えられる。スチレンの添加により PMMA コポリマーマトリックス内に浸入する水分量が減少し、BPO 存在下でも Eu(III)錯体の劣化速度を低下させる効果があった。本検討において最も優れた発光特性を示したのは、スチレン含量が 20wt%である PMMA-St-Eu ビーズであった。スチレン含有量が 30wt%のものはスチレン含有量の多さから Eu(III)錯体の溶解性が悪くなり、局所的に偏在している箇所があると考えられる。このことから、錯体自身が湿度や EVA マトリックス内に存在する酢酸、EVA 架橋反応時に用いられる有機過酸化物から生じるフリーラジカルなどにより劣化し、耐湿環境における発光強度保持性能が低下すると考えられる。スチレンは PMMA と屈折率差があり、太陽電池用 EVA フィルムの光透過率低下の懸念があるが、耐水性向上を目的とすると 20wt%添加が最も効果が高い結果となった。PMMA ビーズの耐水性を向上させる目的で導入したスチレンモノマーであるが、これらの配合により屈折率が上昇する。もともとベースポリマーである EVA と、ビーズ主成分である PMMA は屈折率が非常に近く、透明性に悪影響を及ぼさないことが光学材料として導入する際の大きなメリットであった。スチレン含有に伴い PMMA コポリマービーズの屈折率が上昇することから、これらを含む波長変換型太陽電池用フィルムの光線透過率を調査する必要がある。併せて粒径を変更させた場合の影響を確認するため、粒径と配合量を変更した PMMA-St-Eu 含有太陽電池用 EVA フィルムの光線透過率推移を図 3-13 に、HAZE 値を図 3-14 に示す。

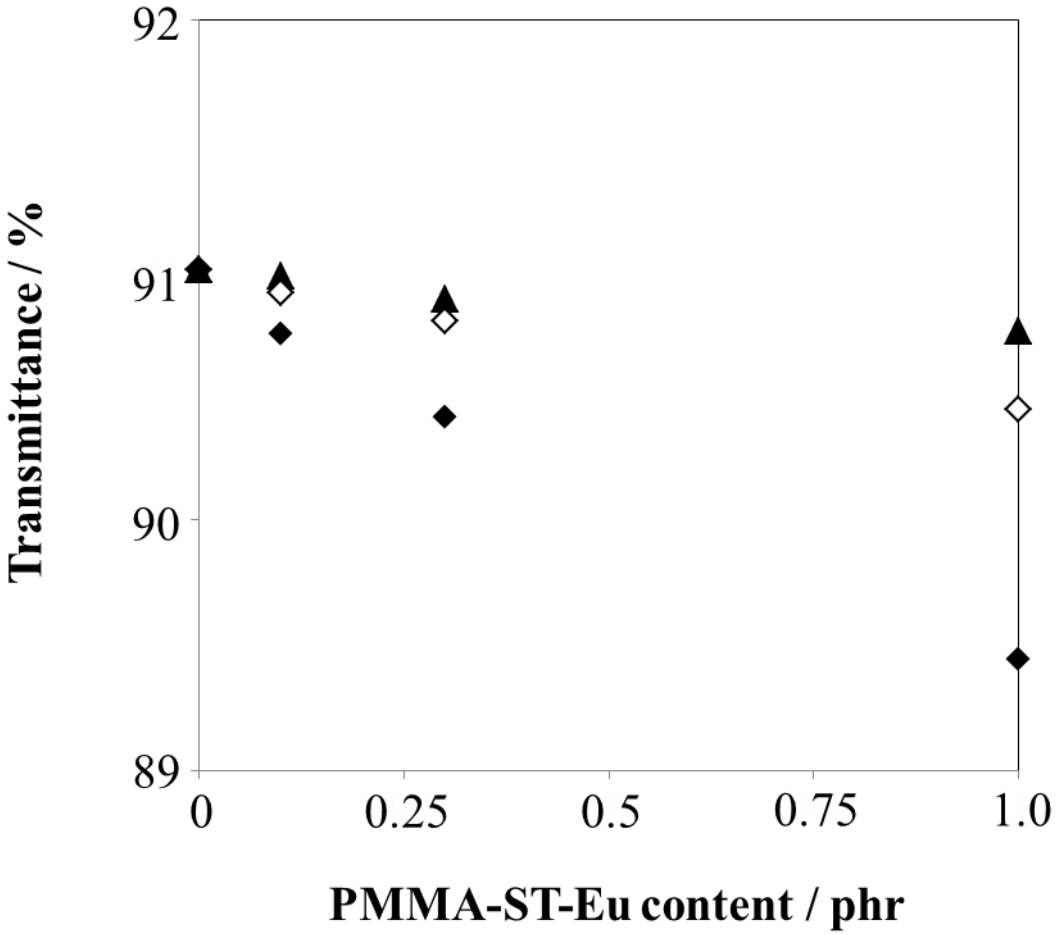


図3-13　PMMA-St-Euを含む波長変換型太陽電池フィルムの光線透過率
（▲:粒径100μm、◇:粒径70μm、◆:粒径6μm）

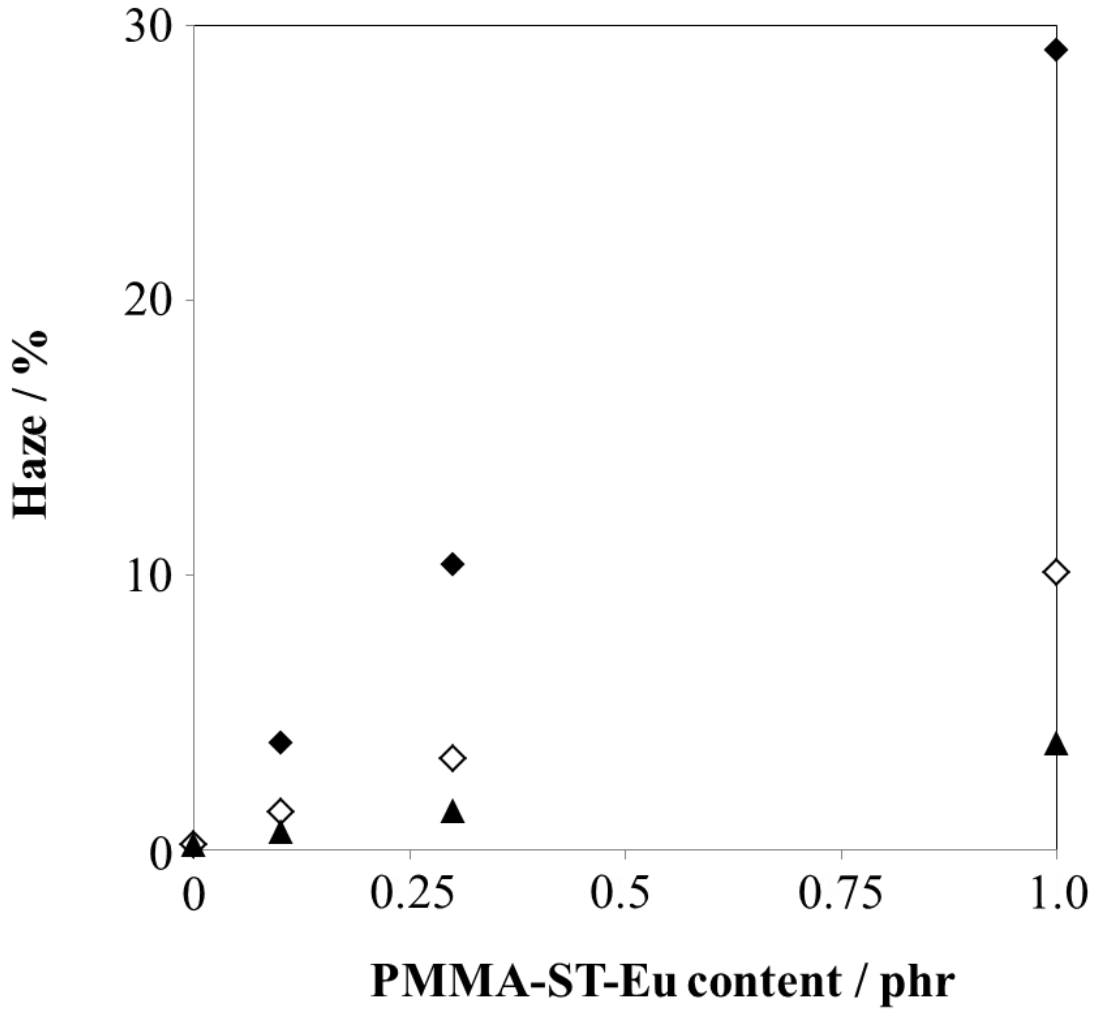


図3-14　PMMA-St-Euを含む波長変換型太陽電池フィルムの光線透過率
（▲:粒径100μm、◇:粒径70μm、◆:粒径6μm）

スチレンを含有するPMMA-St-Euビーズを含む波長変換型太陽電池フィルムの光線透過率はそのビーズ配合量に従い低下するが、従来のPMMA-Euビーズと比較しやや低下が速い傾向が見られた。これは、フィルムのマトリックスであるEVAとPMMA-St-Euビーズの屈折率差が大きいため、ビーズとEVAの界面で散乱反射する光が増加することが原因と考えられる。このことから、PMMA-St-Euビーズのような屈折率差異があるものを混合させる場合は光線透過率に影響の無い範囲で添加する必要があり、PMMA-Euビーズと比較して配合量を少なくする必要がある。このような場合は、発光量を確保するためにEu(III)錯体濃度を増加するなどの微調整が必要となる。

Eu(III)錯体濃度を変更したPMMA-St-Euビーズを含む太陽電池用EVAフィルムの光線透過率、HAZE評価結果を図3-15、図3-16にそれぞれ示す。

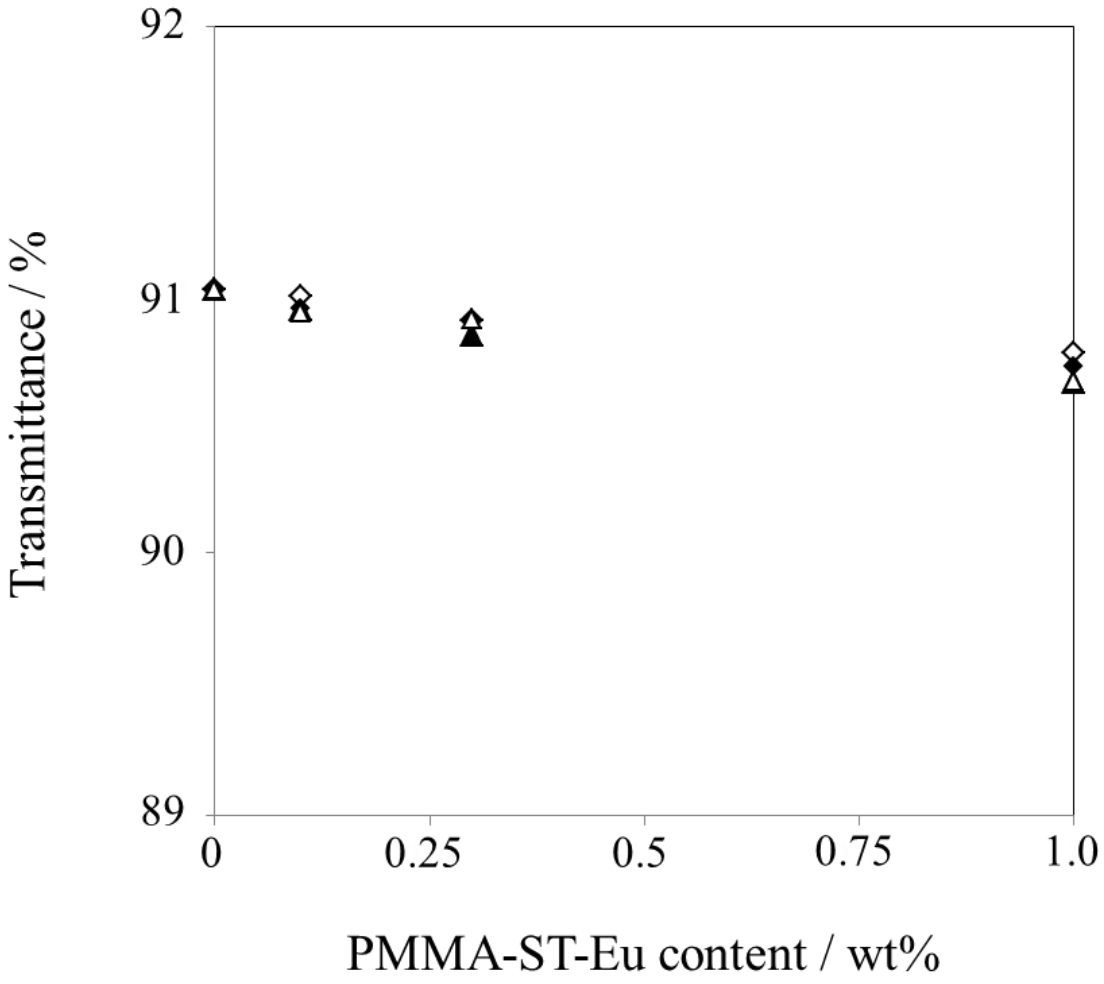


図3-15　PMMA-ST-Euを含む波長変換型太陽電池用EVAフィルムの光線透過率
（◇:0.1wt%、◆:0.3wt%、△:1.0wt%、▲:3.0wt%）

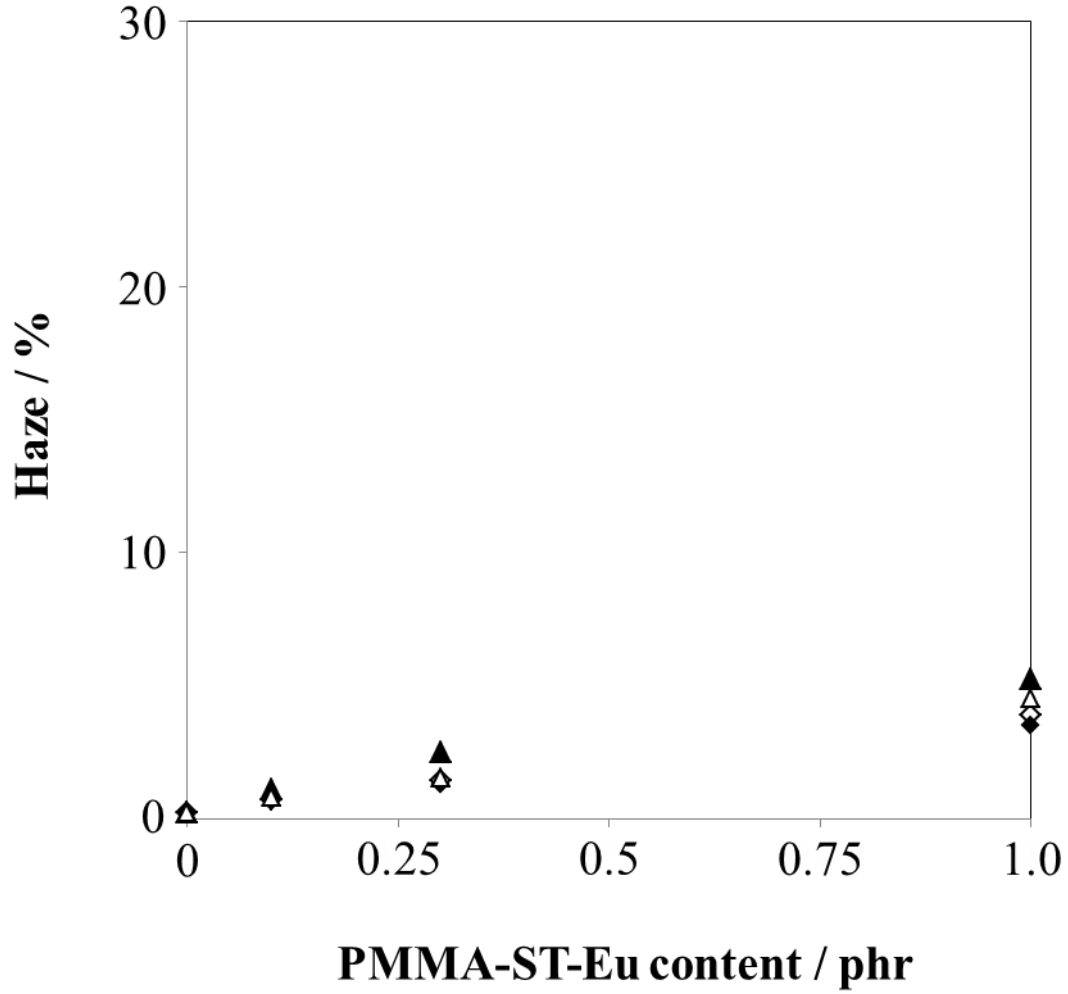


図3-16　PMMA-ST-Euを含む波長変換型太陽電池のHAZE値
（◇：0.1wt%、◆：0.3wt%、△：1.0wt%、▲：3.0wt%）

Eu（III）錯体濃度を増加させても光線透過率やHAZEに与える影響は少ないことがわかる。Eu(III)錯体の分散媒体とPMMAの屈折率には差異があるものの、マトリックスに対する濃度が低く、PMMAコポリマービーズ全体の屈折率を大きく動かすことにはならなかったため、光透過率低下や白濁といった外観不具合は生じなかった。このことからPMMA-St-Euビーズの配合量は第二章で作製したものより少なく、錯体濃度は透明性に影響の無い範囲で0.3wt%とした。

3-3-3　発光性コポリマービーズを含む太陽電池用フィルムの湿熱耐久性

PMMA-St-EuとPMMA-TF-Euビーズを含む波長変換型太陽電池用EVAフィルムの湿熱耐久性は85℃85％RH環境下（耐久試験を想定、合わせガラス構造体）、40℃90%RH環境下（保管環境を想定、フィルムをポリエチレンフィルムで梱包したもの）で検証を行った。図3-17に、85℃85％RH環境下におけるPMMAを含む太陽電池用EVAフィルムの発光強度推移を示す。

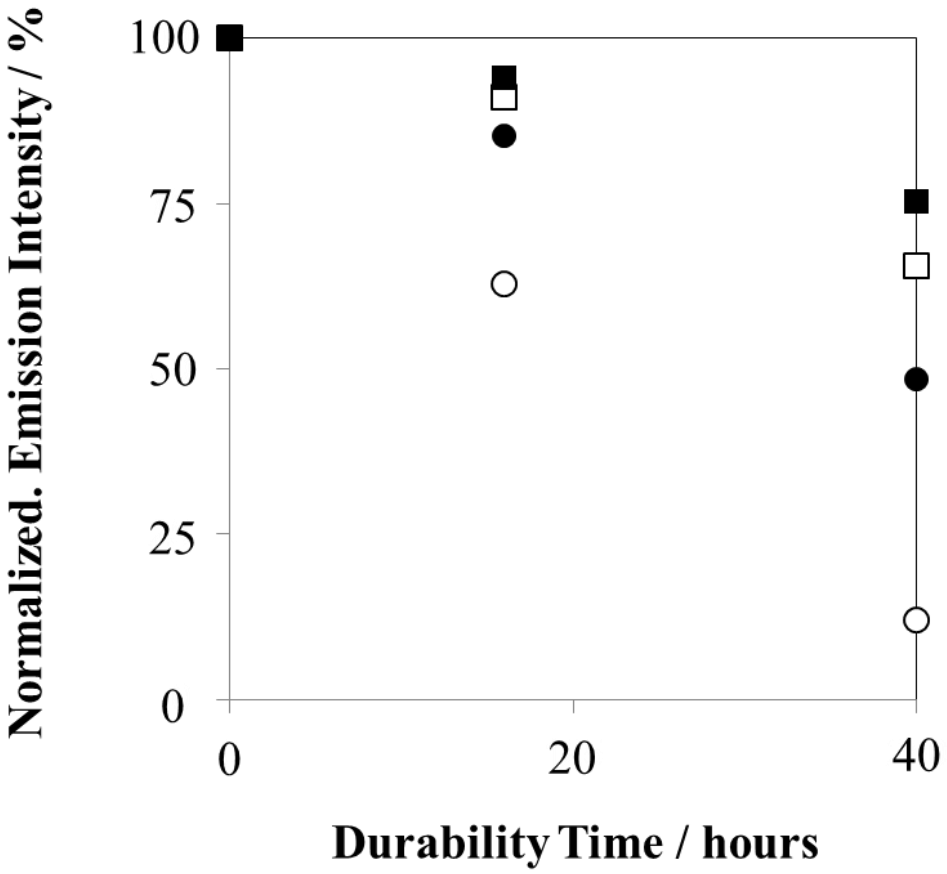


図3-17　PMMAビーズを含む太陽電池用EVAフィルムの発光強度
○：PMMA-Eu(BPO含有)、●：PMMA-Eu(BPO非含有)
□：PMMA-TF-Eu(BPO非含有)、■：PMMA-St-Eu(BPO非含有)

85℃85%RH環境下で250h経過時、BPOを含むPMMA-Eu含有EVAフィルムの発光強度は劇的に低下し、初期強度の10%まで低下した。一方、BPOを含まないPMMA-Euを含むものは50%の低下に留まった。PMMAビーズから、BPOを取り除くことにより、BPO自身の分解生成物である安息香酸が発生せず、Eu(III)錯体が存在するPMMAマトリックス内部が酸環境にならなかったためと考えられる。このことから、BPOを含まないPMMAマトリックス構築はEu(III)錯体の劣化抑制に効果的である。

PMMA-TF-EuまたはPMMA-St-Euを含む太陽電池用EVAフィルムの発光強度保持率は85℃85%RH環境下250h経過時においてそれぞれ70%、75%となり、高い湿熱安定性を示した。TFモノマー（疎水性であるフッ素原子を含む）とStモノマー（酸素原子を含まない）の疎水性はメタクリル酸メチルのそれよりも高く、共重合体としてポリマー骨格に組み込まれることでPMMAポリマーマトリックスに耐水性が付与される。太陽電池用EVAフィルムの内部は湿熱環境下において主鎖から加水分解して脱離した酢酸が多く発生している[APPENDIX A-1]。PMMAは内部に酸素原子を有し、極性も存在することから、系内に水分を取り込みやすいため、水分を介して酢酸由来のプロトンが浸入してくることが懸念される。よってPMMA-TF-EuとPMMA-St-Euにおける顕著な発光特性維持能力は、これらの共重合コモノマーの種類、量のバランスによりPMMAビーズ内の疎水性を向上させたことによるものであると考える。

85℃85%RH環境下、250hにおけるPMMA-St-Euビーズの発光強度はBPOを含むPMMA-Euビーズ対比約5倍と見積もられる。従来のEu(III)を含む発光性PMMAビーズの耐久性に対し大幅な耐久性向上を図ることができる。

3-3-4　発光性コモノマービーズを含む太陽電池用 EVA フィルムの貯蔵安定性

PMMA マトリックスに疎水性モノマーを組み込んだ PMMA-St-Eu、PMMA-TF-Eu は錯体保護に対して有効であり、85℃85%RH における耐湿熱性が従来の PMMA-Eu ビーズに対して良好な結果が得られた。このことから保管や輸送を想定した環境試験である 40℃90%RH においても、太陽電池用フィルムの貯蔵安定性向上が期待される。貯蔵安定性試験結果を図 3-18 に示す。PMMA-St-Eu ビーズを含む太陽電池用 EVA フィルムの貯蔵安定性は従来の PMMA-Eu ビーズと比較し大幅に良化した。

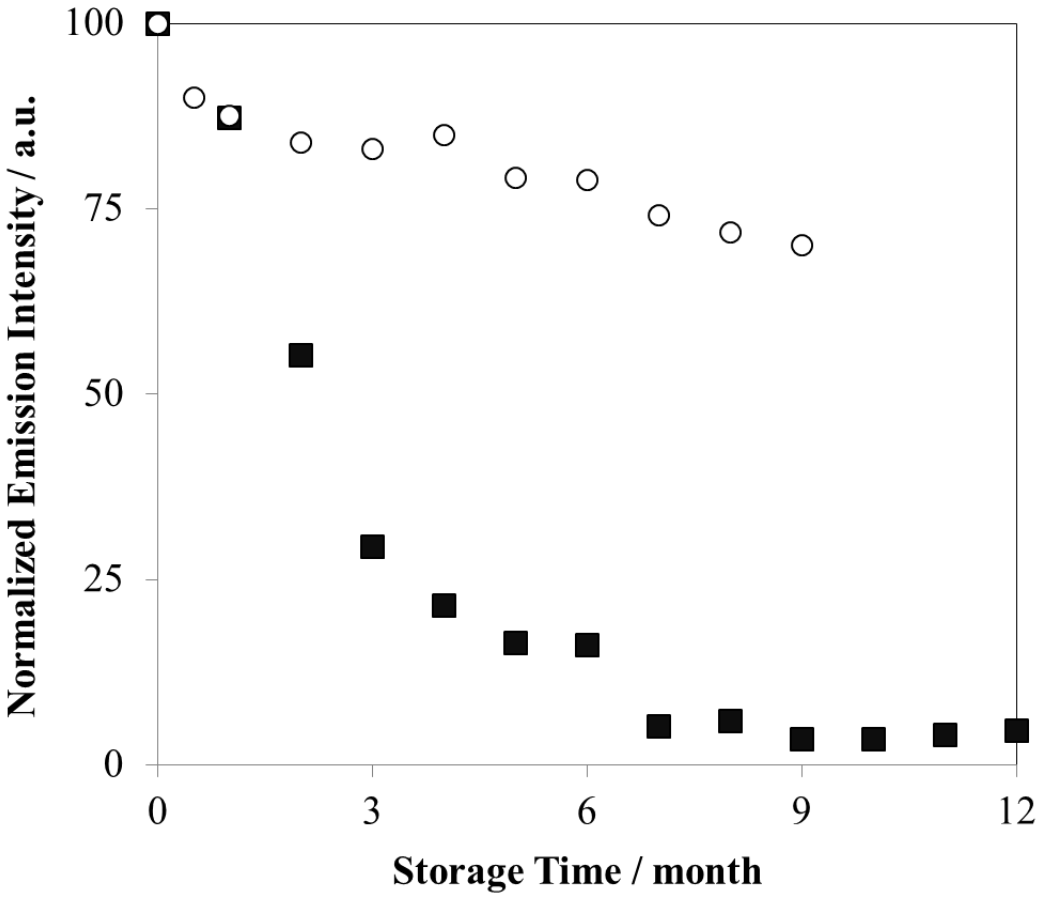


図 3-18　PMMA-St-Eu を含む太陽電池用 EVA フィルムの貯蔵安定性

3-3-5 PMMA–St–Eu ビーズを含む太陽電池用フィルムの太陽電池特性への影響

PMMA-St-Euビーズ（70μm）を含む波長変換型太陽電池用EVAフィルムの発電性能への影響を確認するため、当該フィルムを使用したシリコン太陽電池モジュールを作製し、短絡電流測定を実施した結果を図3-19に示す。

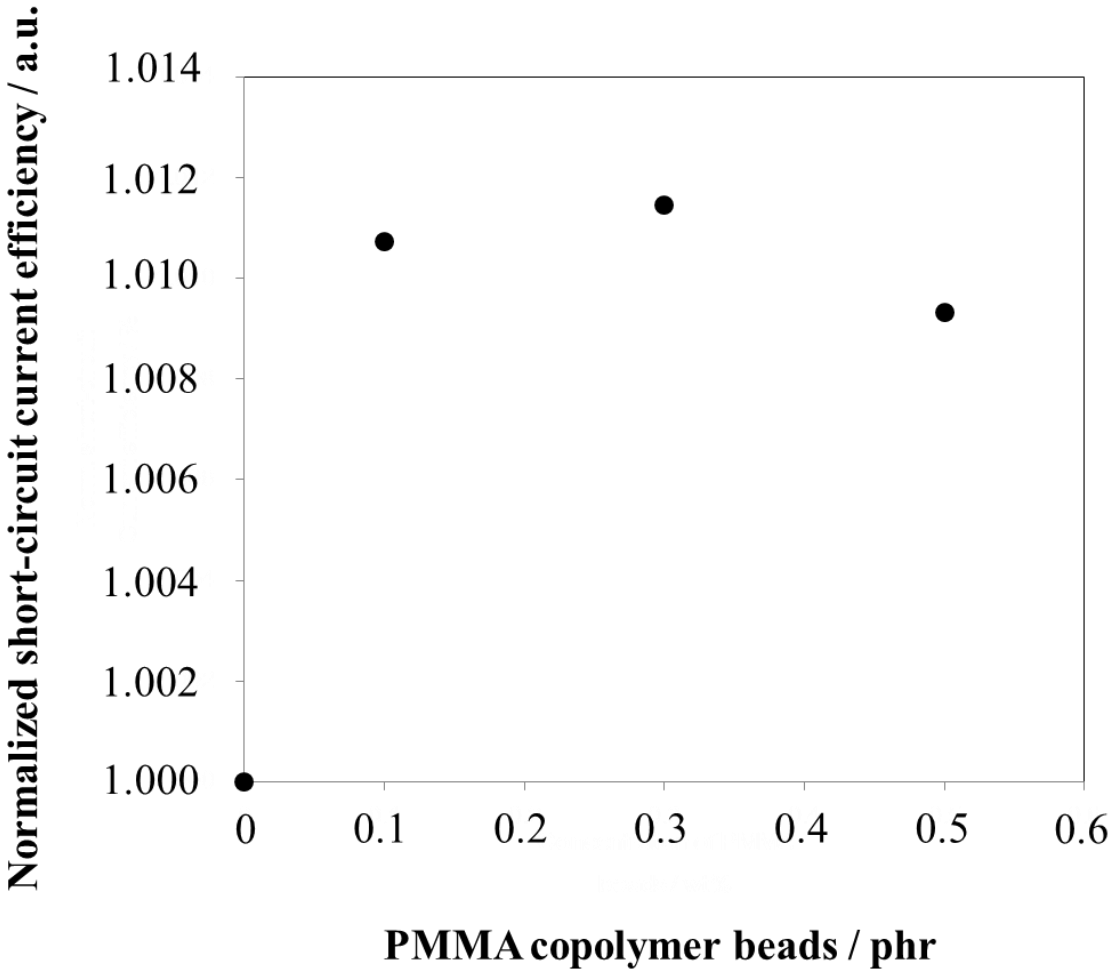


図3-19 PMMA-St-Euビーズ(粒径70μm)を用いた規格化短絡電流効率の
ビーズ含有量依存性

太陽電池の規格化短絡電流効率はPMMA-St-Euビーズを用いていない太陽電池用EVAフィルムを使用した場合を基準として求めた。少量添加（0.1wt%）のPMMA-St-Euビーズを加えた場合でも太陽電池の短絡電流効率向上効果が得られるが、0.5重量部配合すると短絡電流効率がやや低下することが判かる。少量添加で効果が見られたのは第二章で実施したPMMA-Euビーズよりも錯体濃度が濃かったことから、発光強度が増加したためと考える。また、短絡電流効率が発光強度の増加とともに向上しないのは屈折率差による光線透過率低下がPMMAビーズ高濃度配合領域でおこるためである。PMMA-St-Euビーズの平均粒径が異なるもの（100μm、70μm、20μm）を0.3重量部含む太陽電池EVAフィルムを使用し、シリコン太陽電池の短絡電流効率を測定した結果を図3-20に示す。

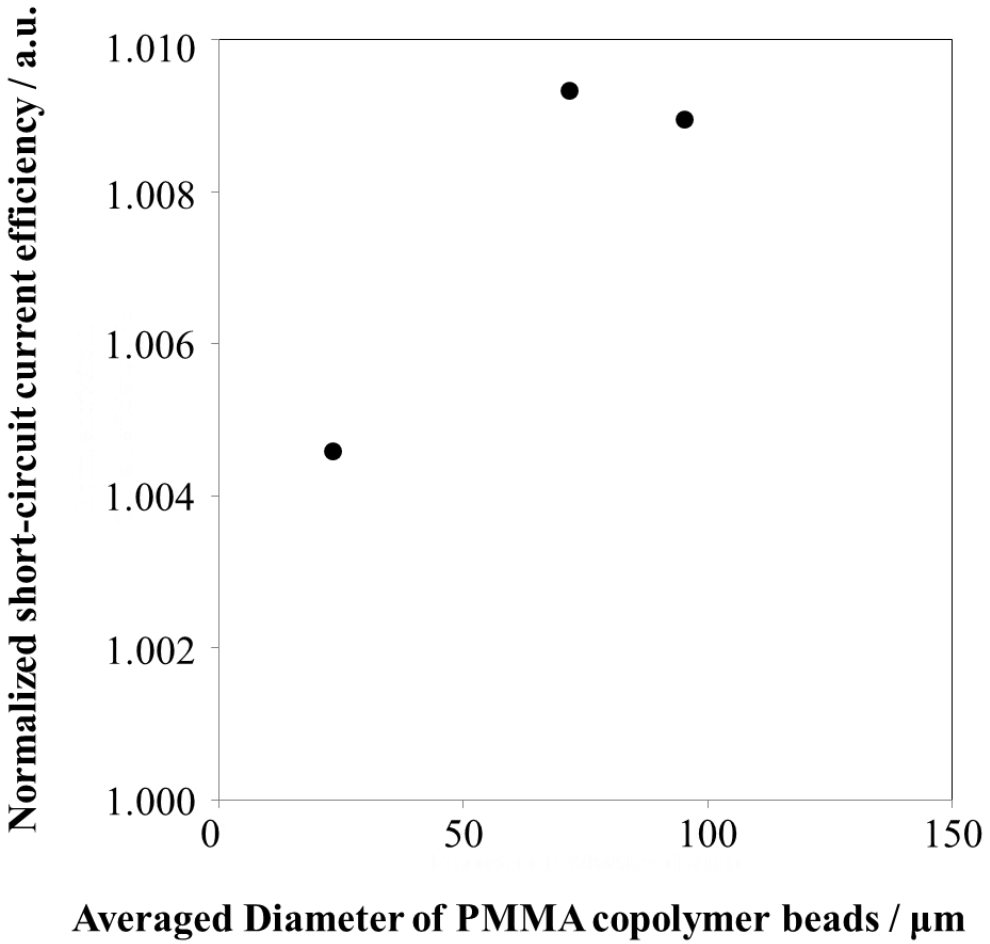


図3-20　異なる粒径のPMMA-St-Euビーズを用いた太陽電池の短絡電流効率

PMMA-St-Euビーズ（粒径70μm）を含む太陽電池用EVAフィルムを用いた太陽電池の短絡電流効率向上は未添加のものと比較して約1.2%の向上し、第二章で得られた結果とほぼ同じ結果である。100μm、70μmの粒径を持つPMMA-St-Euビーズの Eu(III)錯体濃度は、20μmのものと同一である。PMMA-ST-Euビーズの組成は一定であり、その配合した重量、ビーズ自体の密度が同一であることから、20μmのPMMA-St-Euビーズ数は、粒径100μm、70μmのビーズと比較し、それぞれ125倍、43倍量となる。20μmのPMMA-St-Euビーズの発電効率向上効果が小さいのは球状ビーズの数が多く、光拡散により太陽電池用EVAフィルムの光線透過率が低下し、発電に必要な光量が不足したことが原因と考えられる。

3-4 結言

太陽電池に求められる高度な耐湿熱試験を克服するため、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を含む発光性PMMAコポリマービーズを構築し、耐水性能を向上させる検討を行った。

発光低下は85℃の耐熱環境試験では発生せず、85℃85%RHの高温高湿条件、通常保管環境を想定した30℃60％RHでは湿度環境としては厳しくないものの、数カ月という時間をかけてゆっくりと発光強度の低下が進行していた。このことから、PMMAポリマービーズ内部に水分が含まれるとEu(III)錯体の劣化が進むことがわかった。原因と推定されるのはPMMAビーズの重合に用いられる重合開始剤であるBPOであり、BPOはその分子構造上、分解してラジカルを発生させる際に安息香酸に構造が変化する。ここに周辺環境から侵入した水分により酸は電離し、プロトンとなってEu(III)錯体の分解を促進させたと考えた。この耐湿環境におけるEu(III)錯体の機能低下を防止するため、劣化のプロトン源であるBPOの不使用、また、プロトンは水分を介して発生することから系内への水分浸入を防ぐため、MMAより極性の低いモノマーを選択して共重合させた。分子構造に酸素を持たないスチレンは特に耐水性に高い効果を発揮するが、Eu（III）錯体の溶解に限度があり、30wt%を超えると均一分散が難しくなり、20wt%が耐水性向上の極大値となった。また、スチレンは屈折率が高く、フィルムのベースポリマーであるEVAと同一の屈折率を持つPMMAの利点が失われる可能性があった。光線透過率や濁度評価を行った結果、耐水性に優れるPMMA-St-Eu（スチレン20wt%）を用いても、多量配合を行わなければ太陽電池フィルムとしての性能を落とさないことがわかった。ただし、スチレンを含まないPMMA-Euビーズと比較すると、光線透過率低下の度合は大きいため、配合量の適用範囲は狭まることを指摘した。

一般的なPMMAビーズには両末端に反応性のメタクリル基、アクリル基などを持ち、主鎖にエチレンオキサイドの繰り返し骨格を持つエチレンオキサイドジ（メタ）アクリレート化合物が汎用的に用いられている。これらは架橋剤として用いられることが多く、スチレンなどと同様にポリマーマトリックスに組み込まれている。本研究の疎水性コポリマー導入により耐水性能が大きく変化したことから、これらの架橋剤分子構造に着目することでさらなる耐久性向上を図れる可能性を秘めている。特にエチレンオキサイドは、防曇剤などにも使用されるため水に対する親和性は高い。両末端の反応基を持つ架橋剤は主鎖構造を変えた多くのものが市販されており、エチレンオキサイドを炭化水素構造に置き換えたものなどが今後の検討課題である。

一方、耐湿性を考慮したPMMA-St-Euビーズは従来のものと比較して屈折率が高いため、太陽電池フィルム内部で光散乱を起こしやすい。内部に含有させるEu(III)錯体の濃度には大きく依存しないが、ビーズの粒径により大きく性能が低下することがわかった。粒径が小さくなると粒子数が格段に多くなり、フィルム内部に均一に分散されればされるほど表面積が増加し、極端な光線透過率低下を導く。光線透過率低下は

太陽電池に到達する光量が減るため、直接的に出力を低下させることが知られている。実際に粒径が小さくなると太陽電池の出力低下に与える影響が大きいことが本章により明らかになった。ビーズ粒径は懸濁重合工程の撹拌速度や溶液の表面張力でコントロール可能であるが、微粒子を重合工程で完全になくすことはできない。ビーズ重合工程の繊細な制御を目指すとともに微粒子に関しては分級による除去を行うことも今後考慮しなくてはならない。

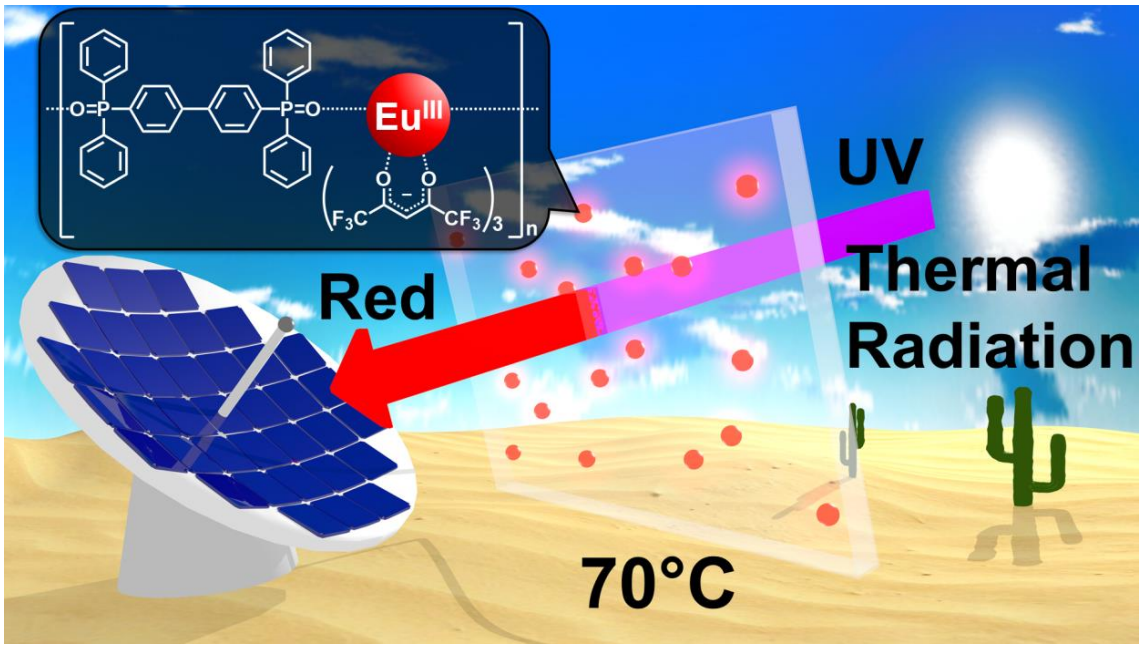
PMMA保護層に存在する酸発生源の除去、PMMAに耐水コポリマーを共重合させた保護層強化、耐久性の高いEu(III)錯体である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を用いた発光体を用い、太陽電池用EVAフィルムを作製、耐久性を実証した結果、85℃85％RHの耐湿熱環境下において従来対比5倍以上の耐久性向上を図ることができた。また、これらを用いた太陽電池モジュールにて短絡電流効率の向上を確認した結果、PMMAビーズ無添加品と比較して約1.2%の出力向上を確認することができた。

3-5 引用文献

1. H. Kataoka, T. Kitano, T. Takizawa, Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, *J. Alloy. Comp.*, **2014**, 601, 293–297.
2. J. Kai, M. Felinto, L. Nunes, O. Malta, H. Brito, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3796-3802.
3. X. Sheng, C. Corcoran, J. He, L. Shen, S. Kim, J. Park, R. Nuzzo, A. Rogers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 20434-20437.
4. W. Xu, X. Bai, Y. Zhu, T. Liu, S. Xu, B. Dong, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 181103.
5. D. Velasco, A. Moura, A. Medina, M. Baesso, A. Rubira, M. Cremona, A. Bento, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 5657-5660.
6. Y. Zhang, L. Shen, E. Pun, B. Chen, H. Lin, *Opt. Comm.*, **2013**, 311, 111-116.
7. R. Bonzanini, D. Dias, E. Girotto, E. Muniz, M. Baesso, J. Caiut, Y. Messaddeq, S. Ribeiro, A. Bento, A. Rubira, *J. Lumin.*, **2006**, 117, 61-67.
8. J. L. Zhand, B. W. Chen, X. Luo, K. Du, *Chinese Chem. Lett.*, **2012**, 23, 945–948.
9. H. Liu, Y. Lee, S. Park, K. Jang, S.S. Kim, *J. Lumin.*, **2004**, 110, 11–16.
10. O. Moudam, B. Rowan, M. Alamiry, P. Richardson, B. Richards, A. Jones, N. Robertson, *Chem. Commun.*, **2009**, 6649–6651.
11. Y. Hasegawa, K. Sogabe, Y. Wada, T. Kitamura, N. Nakashima, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **1999**, 28, 35–36.
12. J. Desbiens, B. Bergeron, M. Patry, A. Ritcey, *J. Colloid Interface Sci.***, 2012,** 376, 12-19.
13. J. Dziczkowski, V. Dudipala, M. Soucek, *Prog. Org. Coat.*, **2012**, 73, 308–320.
14. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 1697–1702.
15. K. Hara, A. Masuda, *応用物理*, **2015**, 84, 648-653.
16. M. D. Kempe, G. J. Jorgensena, K. M. Terwilligera, T. J. McMahona, C. E. Kennedya, T. T. Borekb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 315–329.

第 4 章

高耐久希土類配位ポリマー錯体含有 PMMA 発光体を用いたシリコン太陽電池の変換効率向上



4-1 緒言

第二章および第三章では PMMA による希土類錯体の性能低下を抑制するため、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 錯体 (hfa: hexafluoroacetylacetonate, TPPO: triphenylphosphine oxide)を含む発光性ビーズ（PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$）を検討した。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 含むポリマービーズ（PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ と記載）を含有した太陽電池用 EVA フィルムは市販フィルムと比較し、シリコン太陽電池の変換効率を約 2%向上させた [1]。PMMA と希土類錯体で構成された発光性ポリマービーズ含有太陽電池用 EVA フィルムはシリコン太陽電池の光変換システムに高い耐久性を付与することを示した。実用アプリケーションに際し、より高い環境耐久性を付与するためには太陽電池システムに対する耐光性、高温高湿耐久性を考慮しなければならない。工業的な試験方法である耐久性評価はキセノン照射試験(60～180W/m^2)や、高温高湿耐久性評価(85℃85% RH)手法が一般的に用いられている [2]。PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 含有太陽電池用 EVA フィルムはこれらの耐久試験環境下でも一定の耐久性を示し、PMMA にスチレン等の疎水性モノマーを共重合させることにより耐湿熱性能も向上した [3]。一般的にこのような耐久試験条件下において有機色素や希土類錯体を含む光変換システムは、数時間から数日の間に初期の発光強度対比数十%の低下が起こる。Mirochnik らは低密度ポリエチレンに配合した $Eu(phen)_2(NO_3)_3$ への UV 照射により発光強度低下が低下することについて報告している [4]。第二章で報告した PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 入り EVA フィルムの発光強度も 250h で発光強度の低下が確認された [1]。さらなる高耐久性が望まれる将来のアプリケーションに対し、希土類錯体の分子構造を熱や光といった外乱に対して強化することは必要不可欠なことであると考える。

希土類錯体の光、熱に対する耐久性は有機分子の化学構造により決定されると言える。従来の希土類錯体は単核構造であり分子量がさほど大きくなく、熱分解温度も高くないものが多い。これに対し希土類錯体のポリマー化による耐久性向上を図るため、熱安定配位ポリマーが広く研究されている [5,6]。例えば、Marchetti らは 4-acyl-pyrazolone 配位子を用いた Eu(III)配位ポリマーにより、330℃でも分解しない希土類錯体を開発した [7]。Miyata、Hasegawa らは希土類イオン間の接合配位子により得られる熱安定性向上システムを考案し、実際に 4,4’-bis(diphenylphosphoryl)biphenyl (dpbp)を用いた強固な分子構造を構築し、熱や光に対する安定性を持つ Eu(III)配位ポリマーの合成に成功し、希土類ポリマー錯体に熱分解温度が 300℃以上にも達する耐熱性能を付与させた [8]。

そこで太陽電池の変換効率向上、環境耐久性を向上させるため希土類配位ポリマー錯体含有 PMMA ポリマービーズ（PB）を含む太陽電池用 EVA フィルムの設計を行い、PMMA と Eu(III)配位ポリマー錯体の共存による、耐光性、耐湿熱耐久性を有す、理想的な波長変換型太陽光変換システムを検討した。希土類錯体を配合したポリマービーズである PB-$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ は、PMMA と希土類ポリマー錯体 $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$（図 4-1 の分子構造）で構成されている。$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ は、光増感配位性である hfa 配位子と、接合配位子である dpbp から成る。

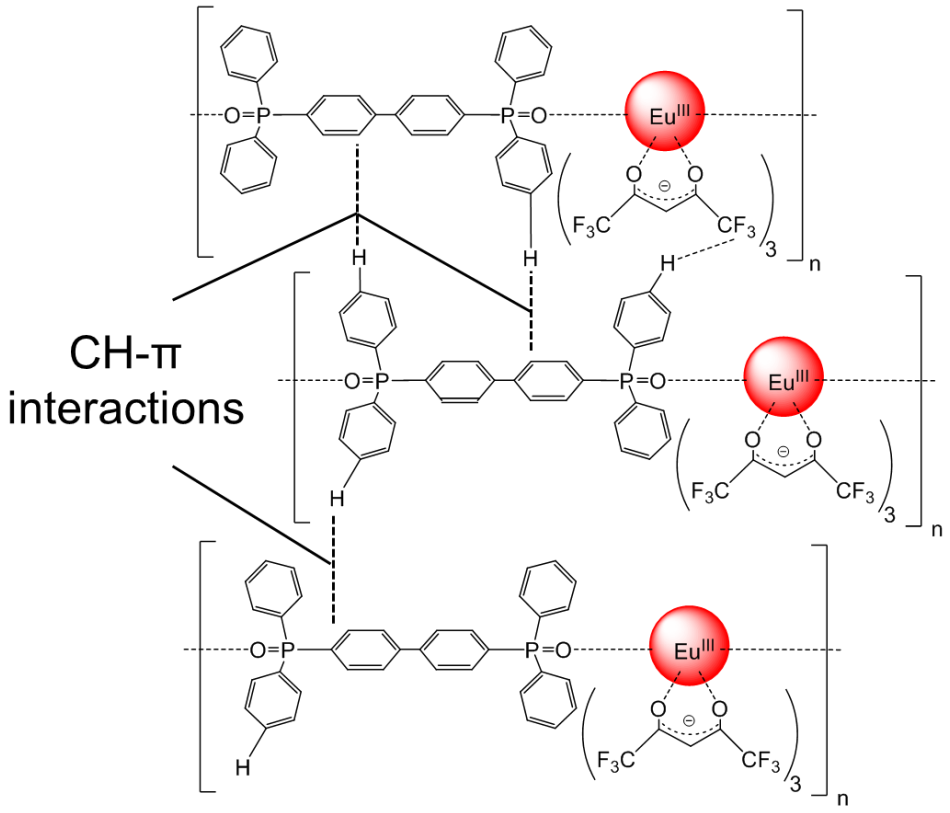


図 4-1 $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ の化学構造

希土類ポリマー錯体の分子構造が耐久性に寄与することを確認するためポリマー錯体自身の耐久性を確認する必要があった。UV 照射環境下におけるポリマー錯体自身の分子構造変化の追跡を FT-IR を用いて実施し、その劣化挙動の定量化により従来の太陽電池向けに用いられている希土類錯体と比較して錯体分子構造による耐久性差異の検証を行った。

従来から波長変材料として用いられている Eu(III)錯体として、第二章、第三章で用いた $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$（図 4-2c）、tta 配位子（tta: trifluoromethylthienylacetylacetonate）を含む $Eu(tta)_3(TPPO)_2$（図 4-2a）、フェナントロリン（phen:1–10, phenanthroline）構造を有し、前述の Eu(III)錯体と類似構造であり既に工業化されて広く使用されている $Eu(hfa)_3phen$（図 4-2d）、$Eu(tta)_3phen$（図 4-2b）を比較に用いた。希土類ポリマーは錯体接合配位子の分子構造を変更した $[Eu(hfa)_3dpb]_n$（dpb：1,4-bis(diphenylphosphoryl)benzene、接合配位子がカルバゾール構造である $[Eu(hfa)_3dppcz]_n$ (dppcz：3,6-bis(diphenylphosphoryl)-9-phenylcarbazole)を用い、希土類ポリマー錯体の接合配位子の分子構造差異が耐久性に与える影響についても検証を行った。発電性能向上効果の検証は $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$、さらに発光色が異なる $Tb(hfa)_3(TPPO)_2$、$Yb(hfa)_3(TPPO)_2$)、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$(図 4-3)を用い、第四章で設計を行う PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ との性能比較評価を行った。

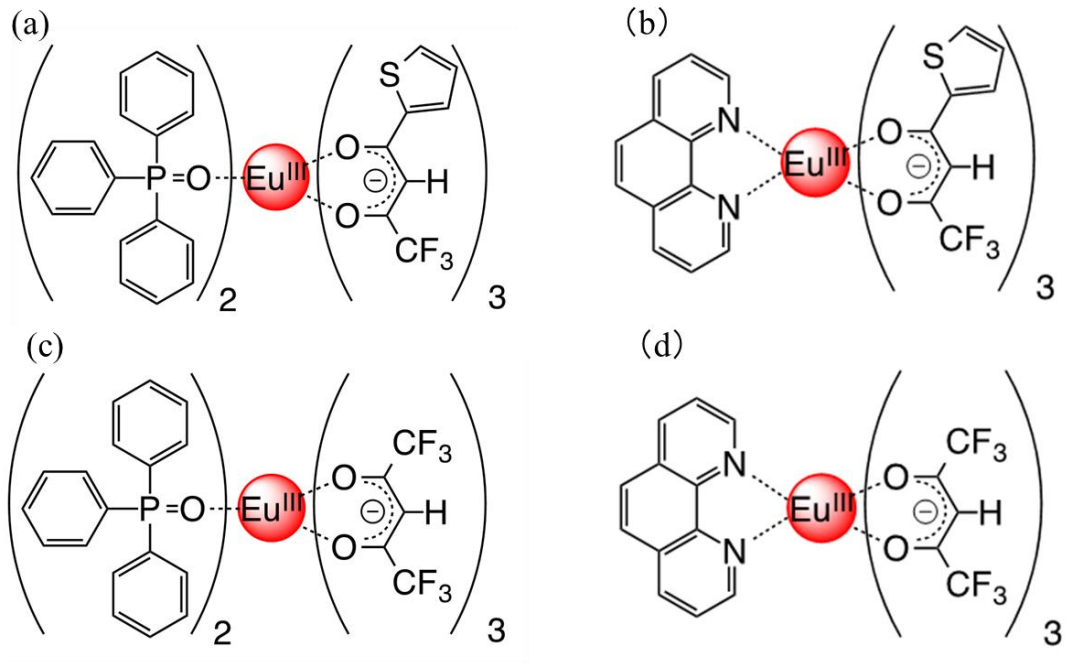


図4-2 (a) $Eu(tta)_3(TPPO)_2$の分子構造 (b) $Eu(tta)_3Phen$の分子構造
(c) $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の分子構造 (d) $Eu(hfa)_3Phen$の分子構造

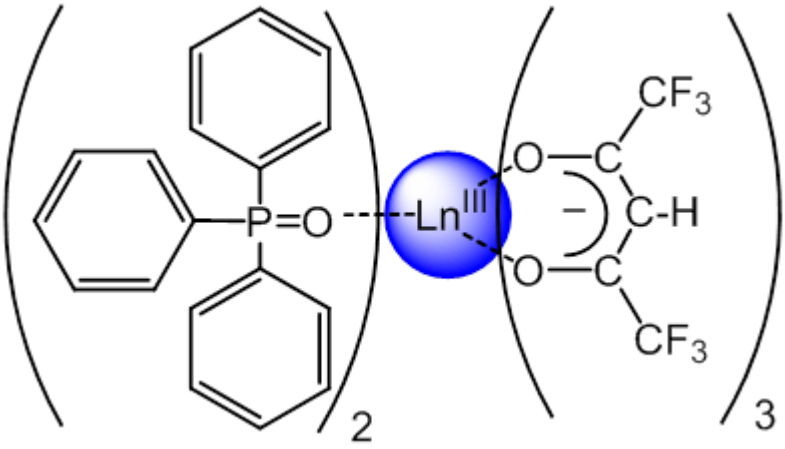


図 4-3 $Ln(hfa)_3(TPPO)_2$ の化学構造

Ln = Eu: Eu $(hfa)_3(TPPO)_2$, Ln = Tb: Tb $(hfa)_3(TPPO)_2$, Ln = Yb: Yb $(hfa)_3(TPPO)_2$.

PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ を含む太陽電池用 EVA フィルムは長期間、屋外で使用される場合でも高い太陽電池の変換効率を持続し、太陽光発電の総出力量を向上させることができるものと期待された。

4-2 実験

4-2-1 装置

FT-IR 測定には室温で Perkin-Elmer system 2000 FT-IR spectrometer と ThermoNicolet Avatar 320 FT-IR spectrometer を用いた。^{1}H NMR 測定には JEOL ECS400(400 MHz)を用いて行い、ケミカルシフト(ppm)は ^{1}H NMR 分光器の内部標準であるテトラメチルシラン（TMS）と比較した。太陽電池フィルムの高温高湿耐久性の評価には HITACHI HIGH Tech F-7000 蛍光分光光度計（励起波長 325nm）を用い、耐久試験は ESPEC Corporation PH-4KT (85°C 85%RH)を用いた。耐光性試験の評価には、スガ試験機製 7.5kW スーパーキセノン耐光性試験機 SX75 を用いた。光照射条件下における太陽電池の短絡電流測定には三永電機 XES-220CS1 ソーラーシミュレーターを用いて行った。SEM 観察には、JEOL JSM-6510LA を用いた。

4-2-2 希土類ポリマー錯体の合成

$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ の合成は既報 8 に従い実施した。希土類配位ポリマーはホスフィンオキシド配位子(dpbp)と $Eu(hfa)_3(H_2O)_2$ をメタノール中で 2h 混合させることにより $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ を合成した。$[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$、$[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$ は。それぞれホスフィンオキシド配位子 dpb、dppcz から合成した。

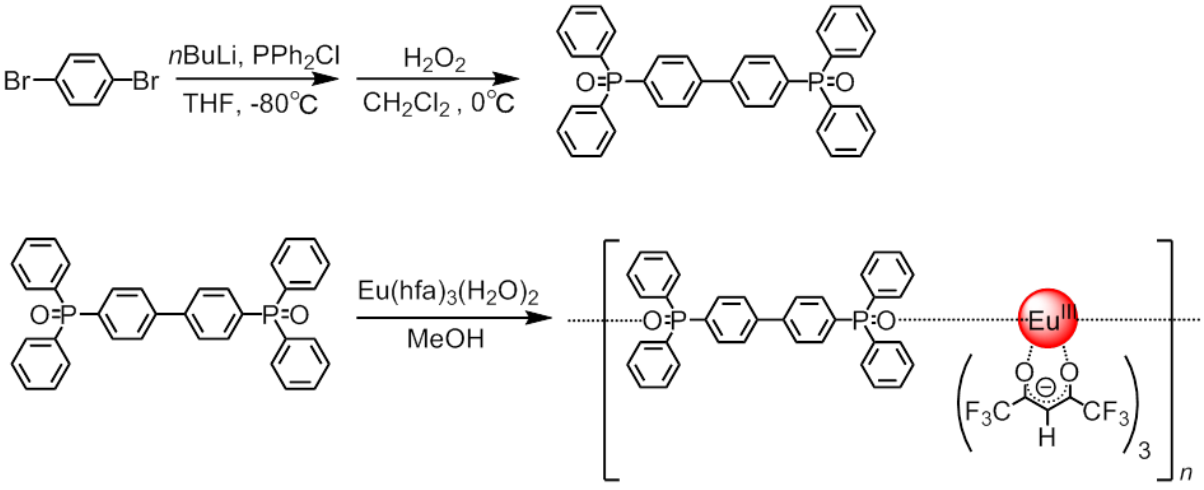


図 4-4 $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ の合成スキーム

[Eu (hfa) $_3$(dpbp)] $_n$

Selected IR (KBr): ν = 1127 (P=O), 1145-1255 (C-F), 1653 (C=O) cm^{-1}.

Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{31}EuF_{18}O_8P_2$: C, 46.14, H, 2.35; found: C, 45.59, H, 2.49.

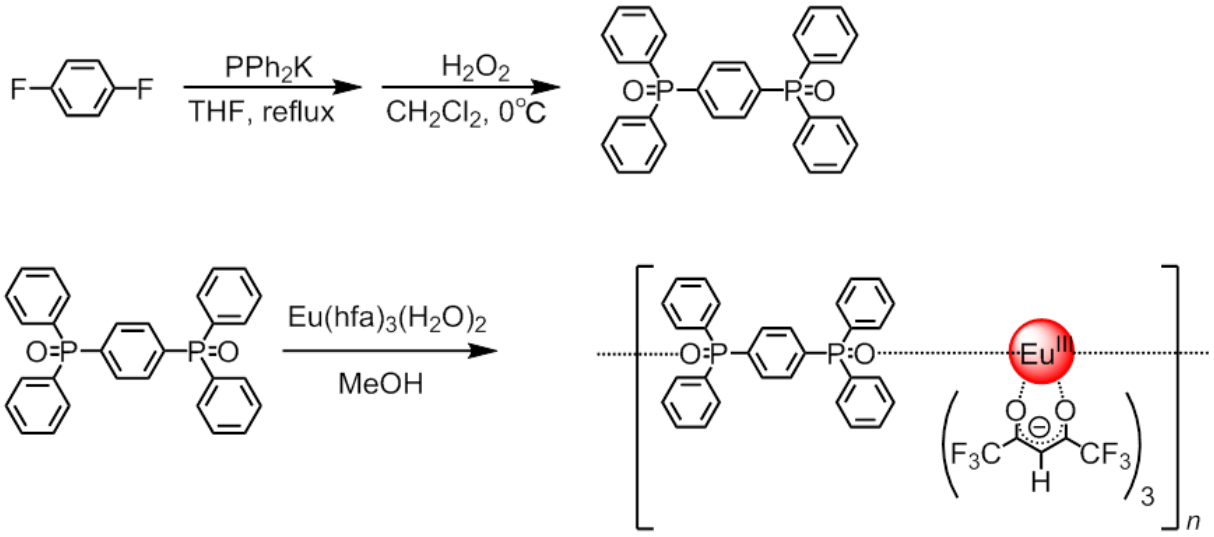


図 4-5　[Eu(hfa)$_3$(dpb)]$_n$ の合成スキーム

[Eu (hfa) $_3$(dpb)] $_n$

Selected IR (KBr): ν = 1128 (P=O), 1256-1145 (C-F), 1623 (C=O) cm^{-1}.

Elemental analysis calculated (%) for $C_{45}H_{27}EuF_{18}O_8P_2$: C, 43.18, H, 2.35; found: C, 43.12, H, 2.17.

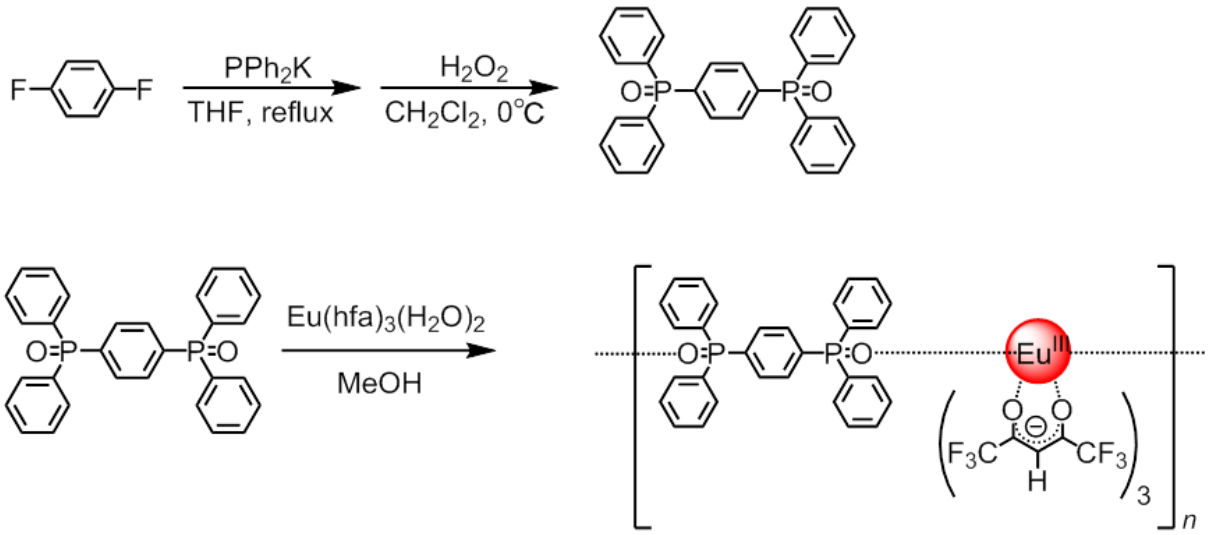


図 4-6　[Eu(hfa)$_3$(dppcz)]$_n$ の合成スキーム

[Eu (hfa) $_3$(dppcz)] $_n$
Selected IR (KBr): ν = 1128 (P=O), 1256-1145 (C-F), 1652 (C=O) cm^{-1}.
Elemental analysis calculated (%) for $C_{57}H_{34}EuF_{18}NO_8P_2$: C, 48.32, H, 2.42,　N,0.99 ; found: C, 47.95, H, 2.77; N, 1.06.

4-2-3　Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ の合成

Eu(hfa-H)$_3$(H_2O)$_2$ (4.28 g, 6 mmol)とtriphenylphospine　oxide (TPPO) (2.78 g, 10 mmol)を含むメタノール溶液(100ml)を撹拌条件下で12h還流させ、ロータリーエバポレーターを用いて反応混合物を濃縮した。ヘキサン溶媒を過剰に加えた再沈処理物をトルエンで複数回洗浄することにより、粗製結晶が得られた。さらに熱トルエン／シクロヘキサンによる再結晶処理により、白色針状結晶を得た[9,10]。

Eu (hfa) $_3$(TPPO) $_2$. Yield: 74%. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3-$COCD_3$, TMS):δ = 5.41 (s, 3H : -CH), δ = 7.62-7.66 (m, 12H : Ar), δ = 7.79-7.83 (m, 6H : Ar), δ = 8.65 (s, 12H : Ar) ppm. Selected IR (KBr): ν = 1125 cm^{-1} (P=O), 1150-1250 cm^{-1} (-CF), 1650 cm^{-1} (-C=O). Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{33}EuF_{18}O_8P_2$: C, 46.07, H, 2.50; found: C, 46.03, H, 2.51.

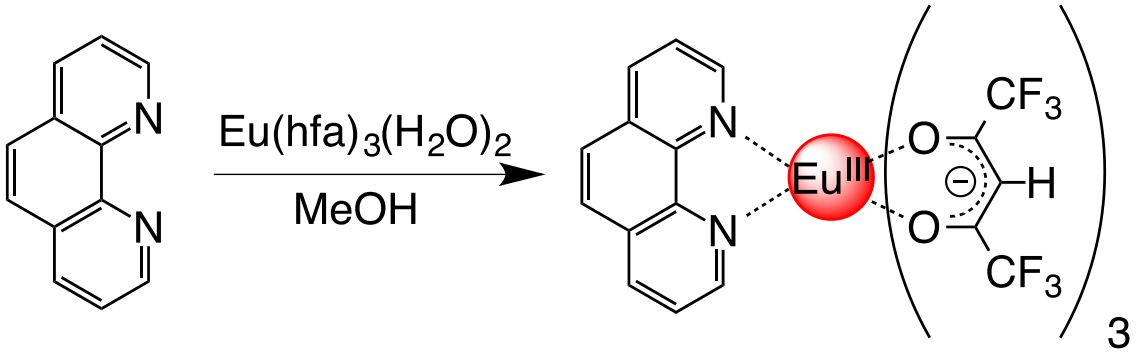
4-2-4 $Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の合成

4,4,4-Trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione (tta, 0.67 g, 3.0 mmol), triphenylphosphine oxide (TPPO, 0.56 g, 2.0 mmol)) 、2,2‘-iminodiethanol (0.32 g, 3.0 mmol)を40mlのイソプロパノールに溶解し、この溶液に、20mlの水／イソプロパノール（1/4）混合液にeuropium chloride (III) hexahydrate (0.37 g, 1 mmol)を溶解しものを室温で2時間かけながら液滴添加し、1時間以上連続で撹拌を行った。吸引濾過により集めた沈殿物を水とイソプロパノールで洗浄し、得られた淡黄色粉末を50℃の真空オーブンで乾燥した。

Yield: 82%. Selected IR (KBr): ν = 1121 cm^{-1} (P=O), 1150-1300 cm^{-1} (-CF), 1610 cm^{-1} (-C=O). Elemental analysis calculated (%) for $C_{60}H_{42}EuF_9O_8P_2S_3$: C, 52.52, H, 3.09; found: C, 51.82, H, 3.01.

4-2-5 $Eu(hfa)_3phen$ の合成

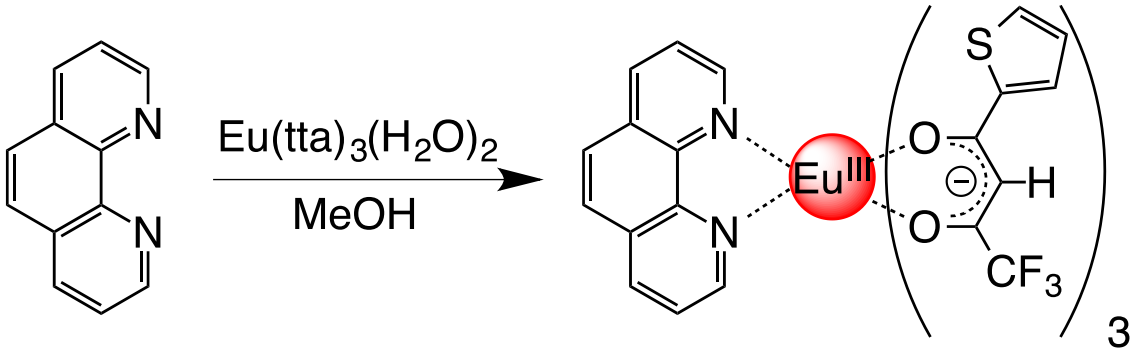
既報11、12と同様の方法を用い、還流下、メタノール中で$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$とフェナントロリン配位子とを反応させることで$Eu(hfa)_3(Phen)$を得た[11,12]。



^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): δ = 8.11-8.42 (m, 2H : phen), δ = 9.24-9.39 (m, 4H : phen), δ = 11.24-11.46 (m, 2H : phen), δ = 5.30 (s, 3H : -CH).

4-2-6　Eu(tta)$_3$phen の合成

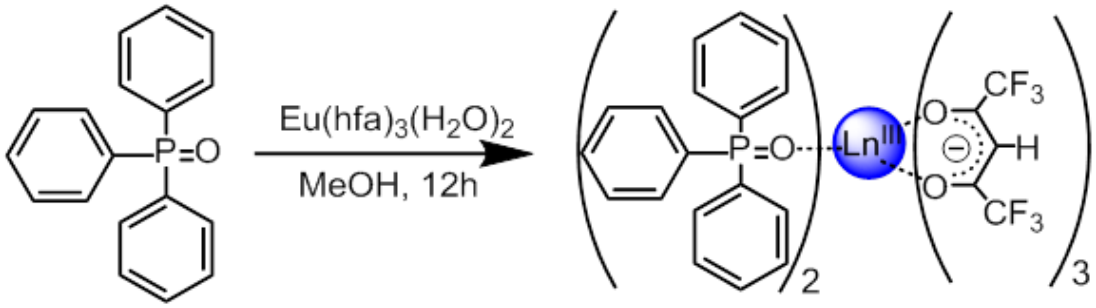
既報13、14と同様の方法を用い、還流下、メタノール中でEu(hfa)$_3$(H$_2$O)$_2$とフェナントロリン配位子とを反応させてEu(tta)$_3$(Phen)を得た[13,14]。



^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$, δ, ppm): δ = 8.43-8.54 (m, 2H : phen), δ = 9.47-9.58 (m, 2H : phen), δ = 10.00-10.45 (m, 4H : phen), δ = 3.08 (s, 3H : CH), δ = 6.17 (d, 3H : Ar), δ = 6.49 (t, 3H : Ar), δ = 6.94 (d, 3H : Ar). Elemental analysis calculated (%) for $C_{36}H_{20}EuF_9N_2O_6S_3$: C, 34.02, H, 1.16, N, 2.94; found: C, 43.21, H, 2.16, N, 2.96.

4-2-7　Ln(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ の合成（Ln = Tb, Yb）

Ln(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ の合成には、Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ と同一方法を用いた [15,16]。



Tb (hfa) $_3$(TPPO) $_2$

Selected IR (ATR): ν = 1140 (P=O), 1250 (C-F), 1650 (C=O) cm^{-1}.

Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{33}F_{18}O_8P_2Tb$: C, 45.83, H, 2.49; found: C, 45.58, H, 2.49.

Yb (hfa) $_3$(TPPO) $_2$

Selected IR (ATR): ν = 1140 (P=O), 1250 (C-F), 1650 (C=O) cm^{-1}.

Elemental analysis calculated (%) for $C_{51}H_{33}O_8F_{18}P_2Yb$: C, 45.35; H, 2.46. Found: C, 45.40, H, 2.48.

4-2-8 PB-[Eu(hfa)$_3$(dpbp)]$_n$ の調製

PMMA ポリマービーズの反応スキームを図 4-7 に示す。 [Eu(hfa)$_3$(dpbp)]$_n$ 0.3 g をメタクリル酸メチル 100g に溶解し、AIBN(0.3g)、エチレンオキサイドジメタクリレート（EOMA）10g を室温で加えた。その溶液をイオン交換水に加え、撹拌しながら 55℃条件で 1h 撹拌した後 95℃に昇温し、3 時間懸濁重合反応を行った。その他希土類ポリマー錯体、Eu(III)錯体についても同じ方法にて PMMA ポリマービーズを作製した。

IR (KBr): ν = 1123 (-CF), 1130 (P=O), 1700 (-C=O) cm^{-1}.

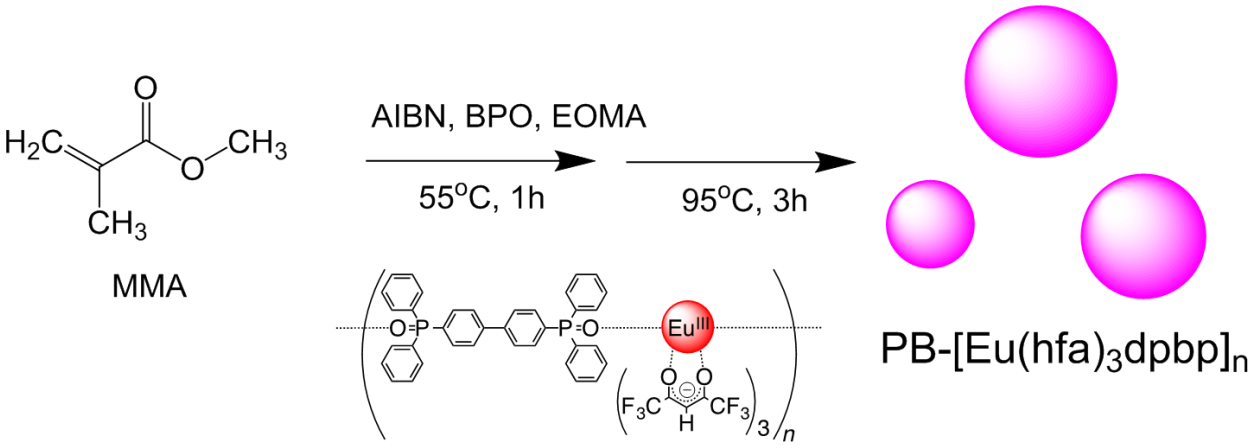


図 4-7 PB-[Eu(hfa)$_3$(dpbp)]$_n$ の調製スキーム

4-2-9　希土類配位ポリマービーズと希土類錯体を含む EVA フィルムの調製

ペレット状のEVAレジン（コポリマー比はエチレン：酢酸ビニル＝74:26）100gにトリアリルイソシアネート (0.5 g)、t-butyl peroxy-2-ethylhexyl monocarbonate (0.5 g)、シランカップリング剤 (0.3 g)、Eu錯体を含むPMMAビーズを混合し、アルミ箔で蓋をしたプラスチック製容器内に入れ、60℃で1時間保温した。保温時間中、複数回内容物を撹拌し、粉状添加剤や液状添加剤が容器内壁に付着しないことを確認した。この保温工程は液体添加剤をポリマー内部に含浸させるとともに粉末添加剤をポリマー表面に付着させることを目的とした。保温処理後、プレス機を用いて配合剤が含浸したペレットを溶解した後、75℃に設定した二本ロール混練機を用い、15m/minの速度で10分間配合物を混練した。その後、カレンダー成形機を用いてフィルムを製膜し、EVAフィルムの厚さを0.5mmに調整した。

4-2-10　湿熱耐久試験用 EVA フィルム含有合わせガラスサンプルの調製

PMMAビーズを含む太陽電池用EVAフィルム (厚さ0.5 mm)を2枚の白板ガラス(厚さ3mm)で挟み込んだ。さらに太陽電池作成用真空ラミネーターを用い、真空条件下、150℃の熱板上で5分加熱して太陽電池用EVAフィルム内部のエアーを除去し、ガラス表面に仮圧着した。その後、搭載されているゴム製のダイヤフラムを用い、大気圧で20分間プレスして架橋反応を進行させ、試験体を作製した。調製された合わせガラスサンプルは光線透過率、ヘイズ測定などの初期物性と、紫外線照射時、耐熱耐久試験時の発光特性評価用に用いた。

4-2-11　太陽電池モジュールの作成

太陽電池評価を行うためのモジュール製作は以下の手順で実施した。厚さ3mmの白板ガラス、Eu(III)錯体含有PMMAビーズ入りフィルム（厚さ0.5mm）、Ferrotech社製単結晶シリコンソーラーセル（厚さ0.2mm）、PMMAビーズを含まないEVAフィルム（厚さ0.5mm）、ポリビニルフロライドフィルム（厚さ0.35mm）をこの順で積層し、150℃に設定した太陽電池用モジュールラミネーターを用いて5分間脱気した後、内蔵されたゴム製ダイヤフラムを用いて20分間加熱しながら大気圧でプレス処理を行うことで太陽電池モジュールを得た。

4-2-12 光学測定

発光スペクトルを Horiba FluoroLog-3 spectrofluorometer を用いて測定し、発光寿命測定には third harmonic (355 nm) の Q-switched Nd:YAG laser を用いた。 耐久テストの発光スペクトル測定は Hitach high-tech science F-7000 spectrometer を用いた。発光強度の温度依存性は Ocean Optics USB 4000 with P400-2-SR optical fiber、SystemBrain Thermoblock SA-SB24001 cryostat, と Optocode LED365-SPT/L UV light. を用いて測定した。

4-2-13 錯体分子単独での UV 劣化測定（カルボニルインデックス測定）

カルボニルインデックス測定は耐久試験等を行った試料に対し、劣化によって導入されたカルボキシル基、劣化に関与しない分子構造由来の比率を算出し、劣化指標とする手法である。汎用的なポリエチレンからアスファルトまで、幅広い材料に対して用いられる劣化解析手法である[17-21]。光照射は希土類錯体を対象とし、光照射前後での分子構造差異を FT-IR を用いて解析した。カルボニルインデックスの指標として錯体の分子構造変化に起因する C=O 結合と、試験中安定を維持する C-F 結合に由来するピーク比を求めた。

評価に用いる Eu(III)錯体は太陽電池用フィルム内部での劣化を想定し、Eu(III)錯体の紛体を 2 枚の白板ガラス（3.2mm）を使用して挟み込んだ構造の合わせガラスとし、この構造体に光照射を行った。よって Eu(III)錯体に照射される光は、光源スペクトルそのものではなく、ガラス越しに通過してくる光となる。照射光源にはメタルハライドランプを搭載した岩崎電気製アイスーパーUV テスター（1000W/m^2)を用い、錯体の促進劣化試験を実施した。

4-3 結果と考察

4-3-1 希土類錯体ポリマーの UV 光照射による光物理特性、耐久性判断

一般的な Eu（III）錯体は、紫外線照射や熱、酸などの外乱にさらされると、分子構造が変化し、発光強度が低下する。極端な場合、分子が完全崩壊すると全く発光が見られなくなる。また、希土類錯体の多くは有機化合物であり、酸化の影響を受けやすい。過度に酸化が進行すると、茶色や黒色に変化し、光物理特性が観測されなくなる。これらの劣化は各種外乱により、錯体分子内に酸素原子が導入されることが原因である。分子内部に酸素原子が導入されると、その化学構造の変化により配位子が持つアンテナ機能が低下するとともにエネルギーの移動阻害が生じる。

希土類錯体の分子構造による UV 耐久性差異を確認するため、希土類ポリマー錯体である$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$、$[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$、$[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$、Eu(III)錯体として第二章、第三章で用いた $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ に加え、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$、$Eu(hfa)_3phen$、$Eu(tta)_3phen$ を用いて比較、検証を行った。Eu（III）錯体である $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ にメタルハライドランプを用いて紫外線照射を行った。照射前後での Eu(III)錯体の発光寿命測定結果を図 4-8 に示す。

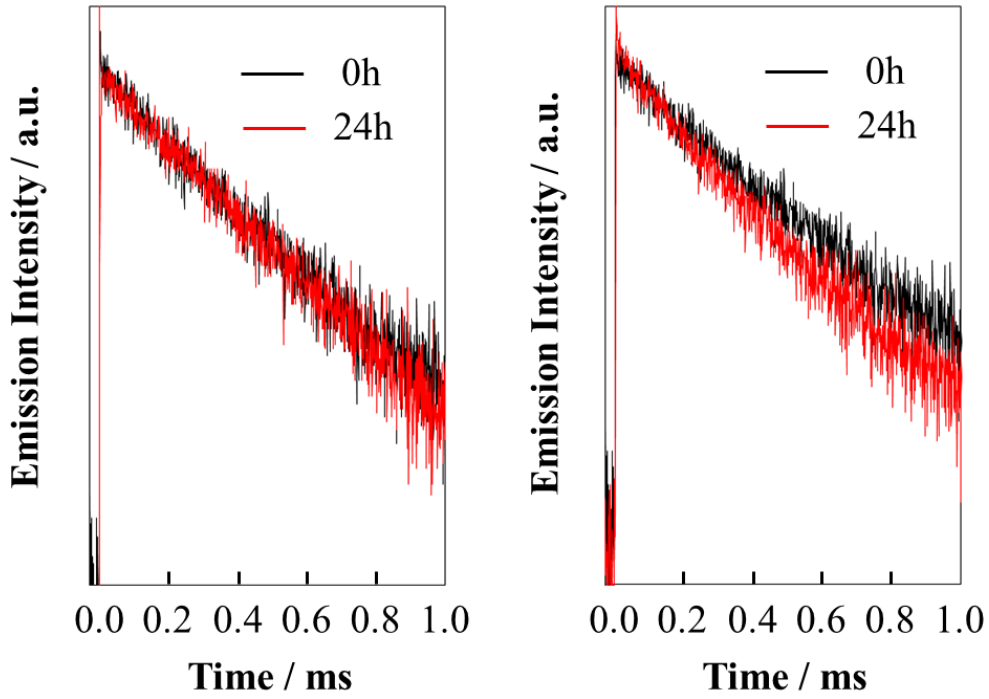


図4-8 （左）$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、（右）$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の発光寿命スペクトル

紫外線照射前後（0h、4h、12h、24h）の$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の発光寿命はそれぞれ0.93ms、0.96ms、0.97ms、0.97msであった。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の発光寿命はUV照射後でもわずかな変化しか示さないことがわかる。一方、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$の発光寿命は明らかに減少し、照射前の0.77msに対し、4hで0.77ms、12hで0.71ms、24hで0.68msとなった紫外線照射により分子構造が変化し、発光特性が変化したことが発光寿命低下の原因と考えられる。

次に、$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$の発光寿命スペクトルを図4-9に示す。

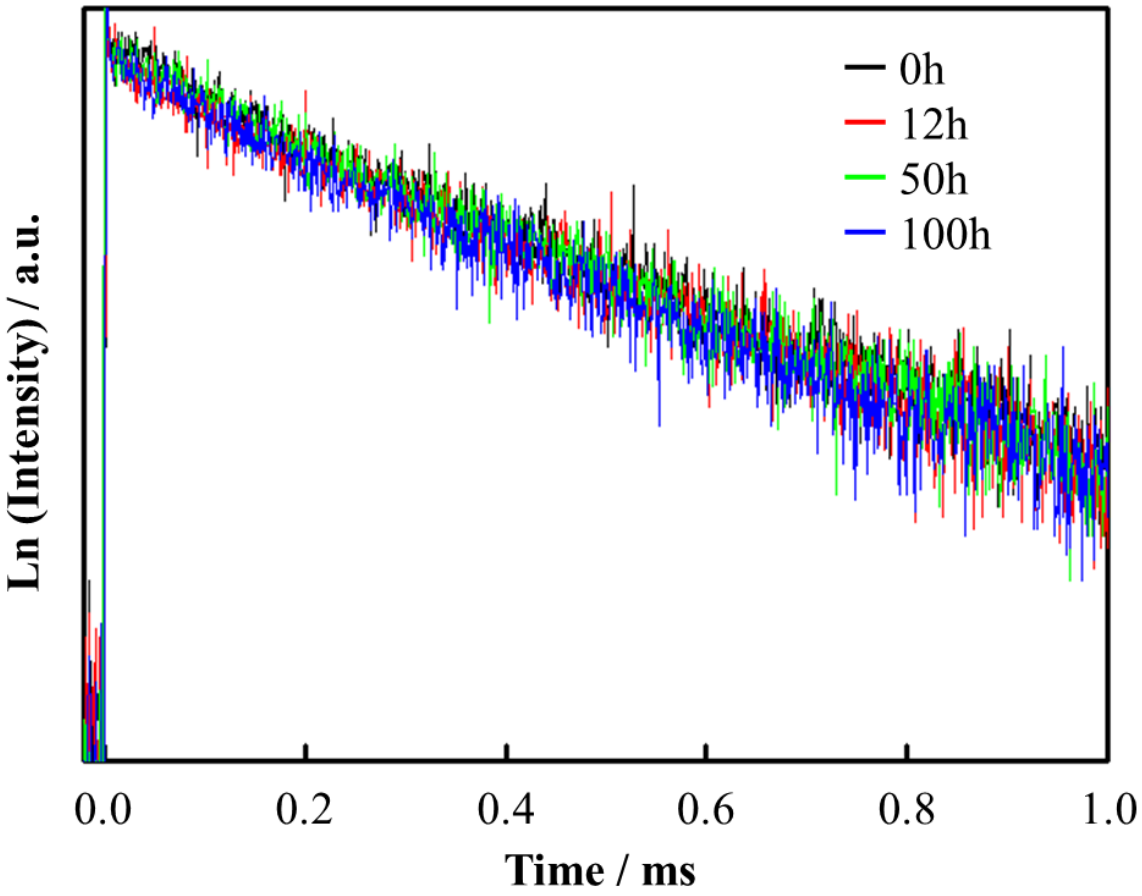


図4-9 $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$のUV照射前後の発光寿命スペクトル

照射前の発光寿命は0.88msであったが、100時間の紫外線照射後でも0.87msであった。100時間におよぶ紫外線照射を行ったにも関わらず、ほとんど発光寿命に変化が見られなかった。スペクトル形状も初期とほとんど変化していない。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の発光寿命も大きな変化が生じていなかったことから、配位子であるhfa骨格は、tta骨格と比較すると耐久性に関して優位であることがわかる。hfa配位子は、ttaのような酸化劣化しやすい分子構造を持たないことや、熱振動に対して強い分子構造であることが耐久性向上の要因として挙げられる[9]。さらに希土類ポリマー錯体は、単核系Eu(III)錯体と比較して分子量が大きく、熱分解温度も高い[8]。熱振動に強い分子構造に加え、ポリマー化することにより分子量を増加したことがポリマー錯体に強い紫外線耐性を付与したものと考える。厳密には、紫外線劣化と熱劣化の反応機構は異なるが、最終的にはどちらも分子鎖切断、酸素導入による酸化劣化による分子崩壊が最終到達点であると考えられる。よって光劣化に強い分子構造を選択することは、熱劣化対策としても有効であると考える。紫外線照射前後のEu(III)錯体に生じた分子構造変化を確認するためFT-IRを実施した。その結果を図4-10に示す。

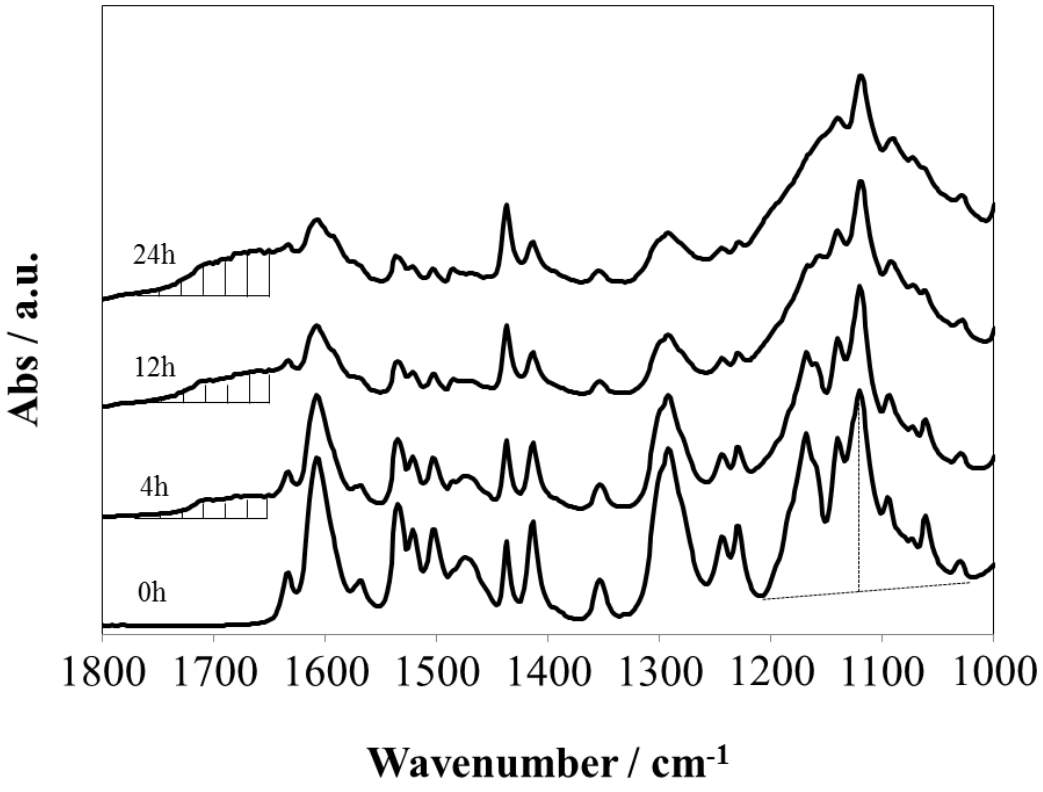


図4-10　$Eu(tta)_3(TPPO)_2$のUV照射前後のFT-IRスペクトル

$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の吸収バンドは、1130、1150-1300、1650cm^{-1} 付近に存在し、それぞれP=O、C-F、C=O伸縮振動に帰属される。UV照射により1650-1750cm^{-1} のブロードな吸収が増加し、C=O伸縮バンドである1615cm^{-1} の吸収が低下している。このスペクトル変化はジケトン配位子中のC=O基の分解によるものである。UV照射により、明らかに錯体分子構造内部に酸素原子が導入され、エステル結合が形成することがわかる。1700cm^{-1}付近のピークが非常にブロードな形状を取っていること、酸化された部位の違いや周辺分子の崩壊の影響を受け、劣化部位の分子構造が複雑になることが原因と考えられる。多様な劣化ピークが見られることを考えると、錯体自身が崩壊寸前であることが示唆される。

次に希土類ポリマー錯体である、$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$に対し紫外線照射を行った。UV照射試験前後のFT-IRスペクトルを図4-11に示す。

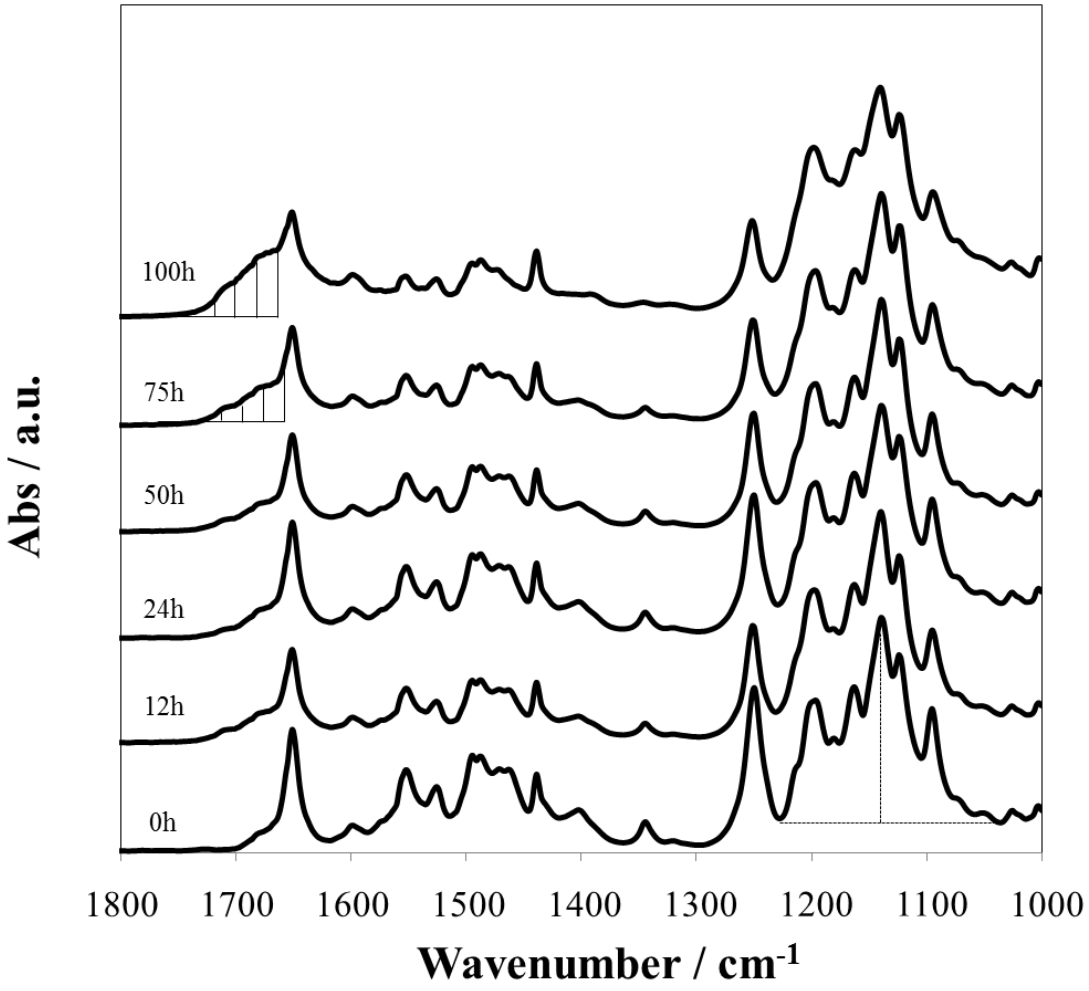


図4-11 $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$のUV照射前後のFT-IRスペクトル

$Eu(tta)_3(TPPO)_2$に対し、酸化劣化起因のピークが表れにくいことが一目瞭然である。24hのUV照射により分子構造が大幅に変化してチオフェン系錯体は劣化する。ポリマー錯体である$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$は50hのUV照射後もその分子構造がほとんど変化しない。75h、100hのデータより酸化劣化起因のカルボキシル基ピークが判然としてきており、若干劣化の兆候が見られる。しかし、100hのUV照射後も発光寿命は初期同様であり、錯体分子としての機能は保持したままである。

次にポリエチレンなどの劣化指標として用いられるカルボニルインデックス法を応用し、錯体分子ごとの劣化度合いを定量的に検証した。 カルボニルインデックスは、FT-IRにより検出可能な、錯体分子内に生じるカルボニル、ケトンなどの酸化劣化起因のピーク積分（1680-1750cm^{-1}の波長範囲）を、劣化に関与せず、UV照射により構造が変化しないC-F伸縮振動(ν = 1130 cm^{-1})の吸収ピーク高さで割り付けることにより求めた。Eu(III)単核錯体のカルボニルインデックス、UV照射依存性を図4-12に示す。UV照射試験はブラックパネル温度が63℃の状態で実施した。

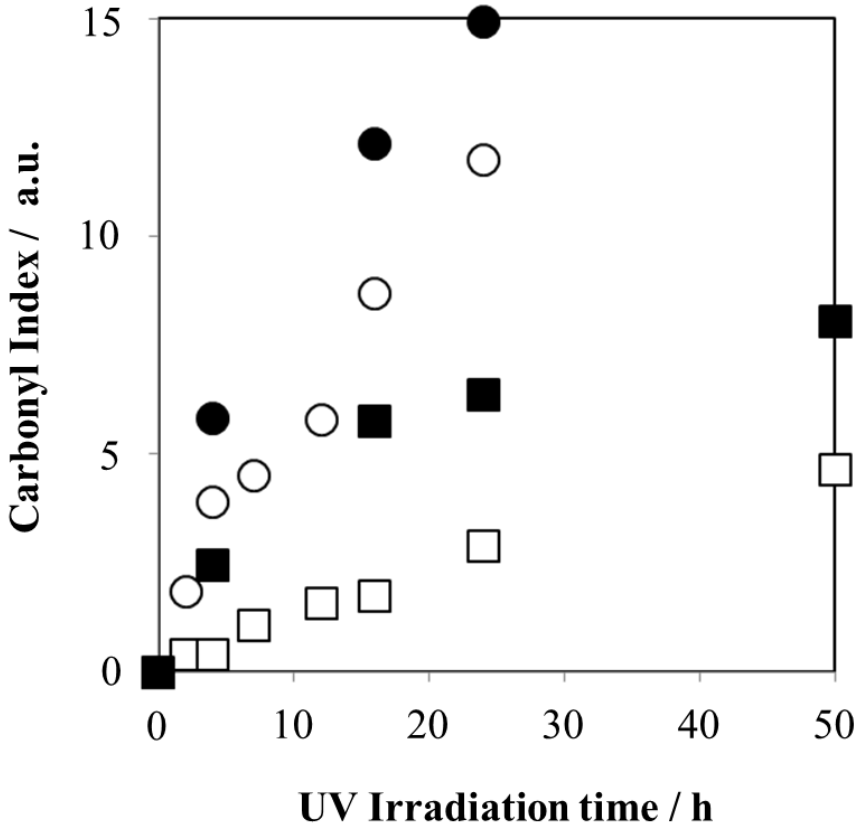


図4-12　希土類錯体のカルボニルインデックスUV照射時間依存性

●:$Eu(tta)_3Phen$、○$Eu(tta)_3(TPPO)_2$、■$Eu(hfa)_3Phen$、□$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$

24hのUV照射後で比較を行うと$Eu(tta)_3Phen$と$Eu(tta)_3(TPPO)_2$に大幅なカルボニルインデックス上昇が確認される。これら二つの錯体は変色が進み、鮮やかな黄色だった外観が茶褐色に変化した。対照的に$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ のカルボニルインデックスは3程度となり、$Eu(hfa)_3Phen$のカルボニルインデックスは6.4となった。この結果から、hfa構造は熱振動抑制により酸化劣化が進みにくく、tta構造はチオフェン部位からの酸化劣化が大きなカルボニルインデックス上昇に繋がったと考えられる。また、TPPO配位子とフェナントロリン配位子による劣化度合いはTPPO配位子を持つEu(III)錯体の方が小さいことがわかる。これは熱に強いベンゼン骨格を有すTPPOの分子構造がフェナントロリン構造よりも安定であることに由来する。この結果からhfa配位子、TPPO配位子を有す$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は、単核Eu(III)錯体の中では最も耐久性が優れていることが示された。

次にhfa配位子を持つ希土類ポリマー錯体のUV耐久性確認を行った。そのカルボニルインデックス評価結果を図4-13に示す。

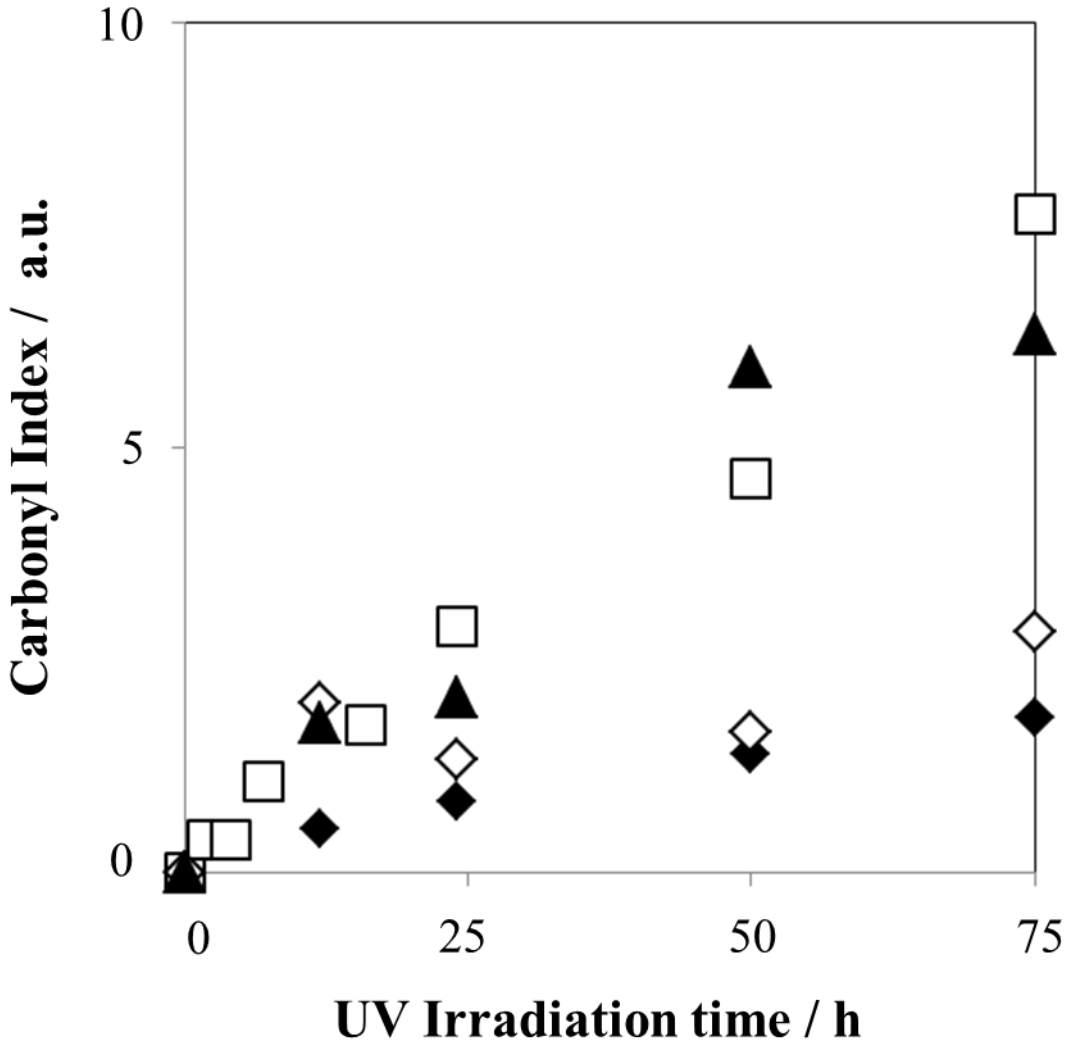


図4-13　希土類錯体のカルボニルインデックスUV照射時間依存性

◇:$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$、◆:$[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$、▲:$[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$、□:$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$

カルボニルインデックスはUV照射時間とともに上昇する。単核錯体の中では劣化の程度が小さかった$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$も紫外線照射が長期に及ぶと劣化の程度は大きくなり、100h経過後は変色が確認された。希土類ポリマー錯体の劣化程度は単核錯体と比較して小さく、75h後のカルボニルインデックスはそれほど大幅に増加することはなかった。接合配位子がフェニル構造である$[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$とビフェニル構造である$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$の結果が良好であり、接合配位子がカルバゾール構造である$[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$の耐久性は単核錯体である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$と同程度と見積もられた。希土類ポリマー錯体の分子構造は$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$と類似しているが、耐久性に大幅な差異が見られた。これはポリマー化のため分子が低振動化したことにより光照射によるエネルギーを得ても分子間結合が切れにくくなったことが考えられる。また、分子量が向上していることも耐久性向上に寄与している。カルバゾール構造を持つ$[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$は耐熱温度が高い希土類錯体であるにも関わらず劣化の進行が早い傾向を有した。この原因として考えられるのは他のポリマー錯体と比較して長波長側の励起波長を有することである[8]。紫外線吸収量が他のポリマー錯体と比べて多くなったことにより、分子構造の劣化が他のポリマー錯体よりも早く進行したと考えられる。これらの結果から、光耐久性の高い希土類ポリマー錯体として$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$および$[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$が最適なものとして選択することができた。ただし、錯体を保護層なしに太陽電池用フィルムに適用すると系内の酸環境や有機過酸化物由来のフリーラジカルより発光性能が低下することが知られている[1]ことから、第二章、第三章同様に希土類ポリマー錯体に関してもポリマービーズ化を検討した。

4-3-2 希土類配位ポリマー錯体含有ポリマービーズの調製

第二章および第三章で報告した $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ とこの希土類錯体を保護する PMMA で構成された発光性ポリマービーズは高い光、熱耐久性を示した [1]。しかしながら典型的な PMMA には慣用的に重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイドが含まれている。さらにこのベンゾイルパーオキサイドにはプロトン源が含まれており、湿熱環境下で酸が発生して $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の劣化を導くことがわかった [3]。これまでと同様に希土類配位ポリマー錯体も外部のプロトン性物質に起因する劣化に対して保護する必要があり、PMMA 内に分散させることにした。スチレン等のコポリマーを共重合させることで、Eu(III)錯体含有 PMMA ビーズの耐久性が向上する [3]。この知見を活かすべく、ポリマー錯体を用いた場合にもスチレンコポリマービーズへの技術展開を行った。スチレンコポリマービーズと、通常の方法で作成した PMMA ビーズの発光状態を図 4-14 に示す。

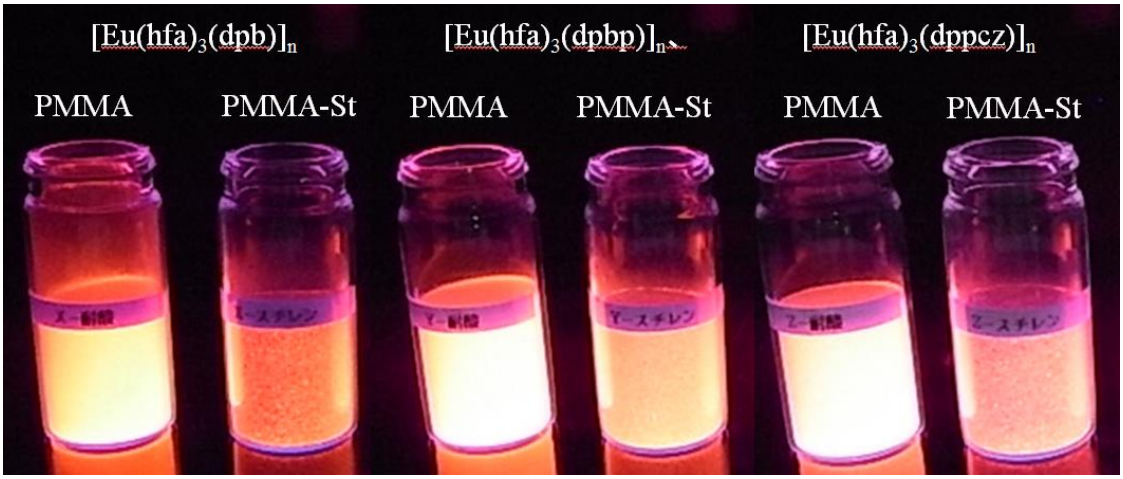


図 4-14　希土類ポリマー錯体を用いた PMMA ビーズの初期発光状態

希土類ポリマー錯体に比べて希土類ポリマー錯体を用いたスチレン含有ビーズ（PMMA-St）は発光強度が極端に低く、希土類ポリマー錯体がビーズ内部に均等に分散していないことが懸念される。モノマーとして MMA のみを用いたポリマービーズは均一な発光を示し、その発光強度も高い。単核錯体である $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の場合は一定量のスチレン比率までは錯体が溶解し、均一な溶液状態で懸濁重合を行うことができたがポリマー錯体の場合、スチレンとの相溶性が低く、溶解せずに分散不良となったことが考えられる。溶解せずに沈殿物となった希土類ポリマー錯体はポリマービーズ内部に取り込まれない。系内の錯体濃度は仕込みよりも低くなったことが発光強度低下の原因と考えられる。従って希土類ポリマーPMMA ビーズの調製には均一かつ強発光が可能な PMMA のみを用いた。酸の影響を避けるため、プロトンが発生する可能性がある BPO を使用しない方法で PMMA ビーズを調製した。PB-$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ は、メタクリル酸メチルと $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ 粉末、2,2’Azobisisobutyronitrile (AIBN: 重合開始剤) を用い、95℃の水中で重合反応により合成した。調製された PB-$[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ の SEM 像から、球状物質が得られたことを確認した。（図 4-15）また、この球状粒子の粒度分布を図 4-16 に示す。PB- $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ の平均粒径は 46.7μm であった。

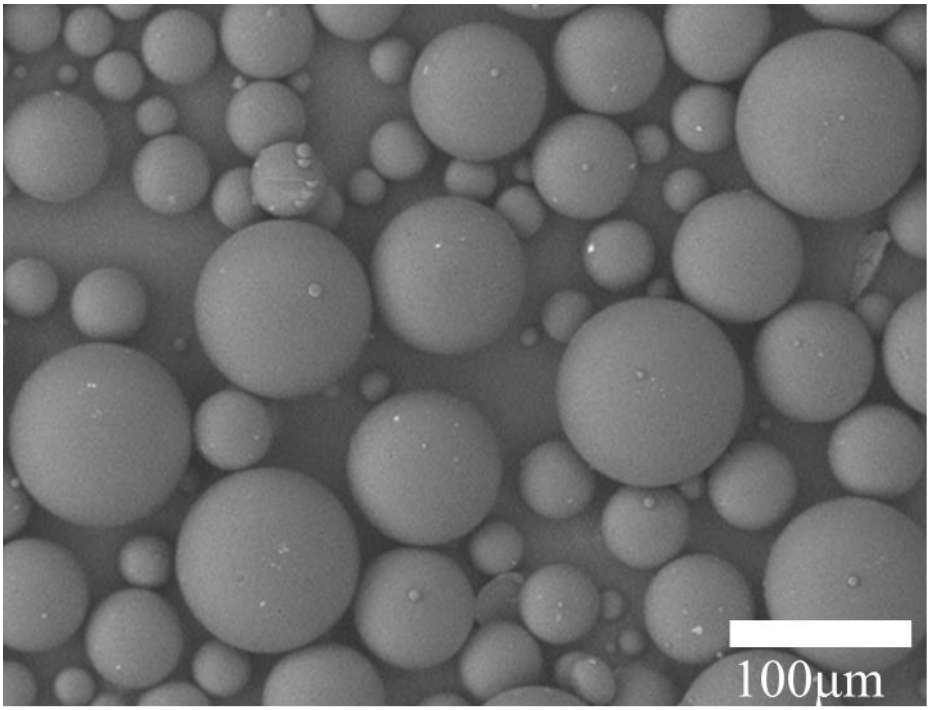


図 4-15 PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の SEM 像

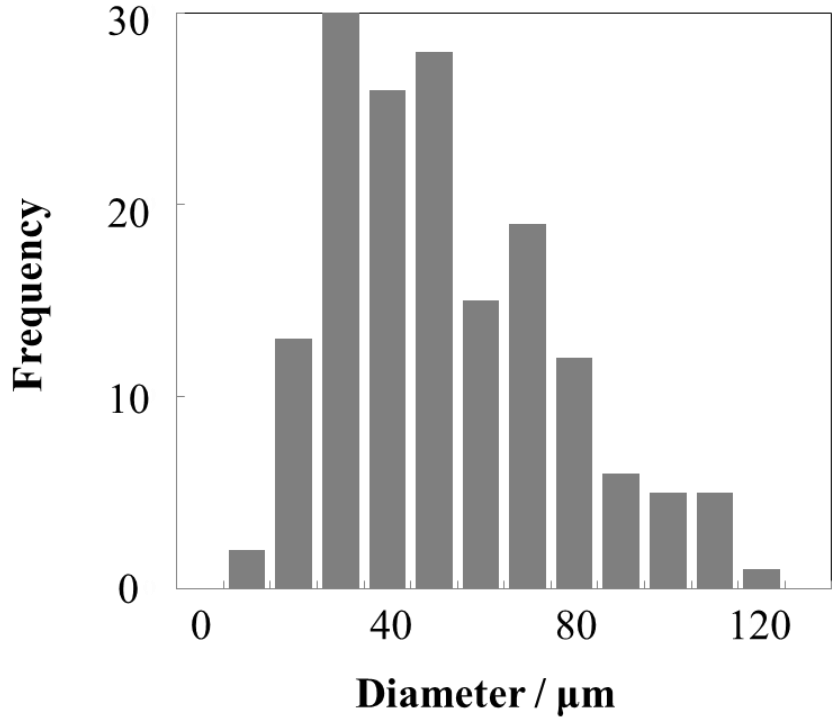


図 4-16 PB- [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の粒度分布

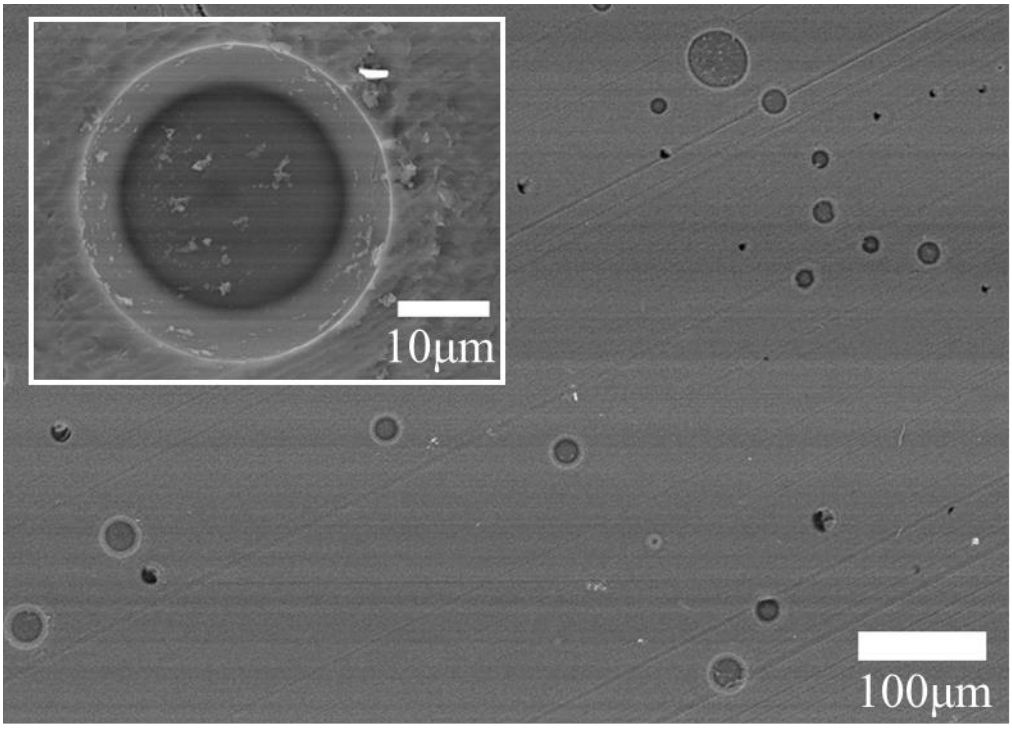


図 4-17　PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を含む EVA フィルムの断面 SEM 像（挿入図：PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の単一粒子の拡大図）

図 4-17 に PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を含む EVA フィルムの断面 SEM 像を示す。このフィルムの断面観察画像から、PB は破損することなく、EVA フィルム内に均一分散していることがわかる。さらに、PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ と EVA フィルムの界面に、傷や気泡が存在していないことがわかる。

太陽電池の効率を維持するため、界面に関する考察を行うことは非常に重要である。分散させた物質とメインポリマーの界面に気泡や水分が介在することにより、光拡散が発生する。光拡散は UV 領域においては Eu(III)錯体等の発光団を励起するために効果的であるが、太陽電池に届く光を減少させ、結果的には変換効率が低下する。光拡散を防止するためには EVA と PB、太陽電池の各界面において各物質間の屈折率差が最小になる設計が必要である。本研究で使用するフィルムにおいて EVA と PB の屈折率はそれぞれ 1.4918、1.4924 である。また、PMMA ビーズの粒径が小さくなると、粒子の総表面積が増え、光散乱が増加することで EVA フィルムの透明性が低下する[3]。

加えて EVA、PB、太陽電池の各界面に異物（空気、水分）が介在せぬよう、強固な接着力で界面構造を保持する必要がある。EVA フィルムにはシランカップリング剤を配合し、高い接着性を与えている。第一章で述べたようにこのシランカップリング剤は自身の加水分解により異種物質間に共有結合を形成し、強固な接着力を発現させることができる。このことにより、EVA と PB の界面には材料破壊による亀裂や剥離による隙間が生じることなく界面への気泡や水分の浸入は大幅に抑制される。

4-3-3 希土類錯体と PB の光物理特性

希土類錯体である$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$, $Tb(hfa)_3(TPPO)_2$, and $Yb(hfa)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムの定常状態の発光スペクトルを図4-18に示す。

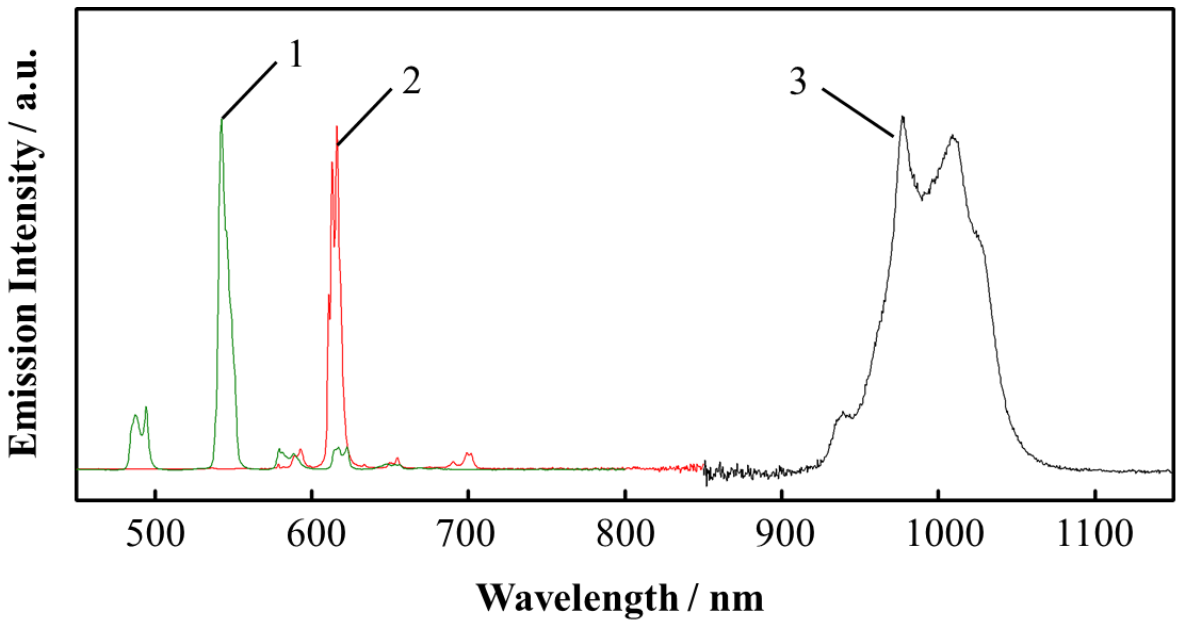


図 4-18 各種錯体含有 EVA フィルムの発光スペクトル
1) $Tb(hfa)_3(TPPO)_2$, 2) $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$, 3) $Yb(hfa)_3(TPPO)_2$
（室温、励起波長 365 nm）

Tb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ 、Yb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$を含むEVAフィルムの発光バンドが、543nm、1000nmにそれぞれ見られる。これらはTb^{3+}イオン(^{5}D$_4$–^{7}F$_5$)、Yb^{3+}(^{2}F$_{5/2}$–^{2}F$_{7/2}$)の4f-4f遷移に帰属される[22,23]。太陽電池用EVAフィルム中のPB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ とEu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$の615nm付近の発光スペクトルを比較したものを図4-19に示す。

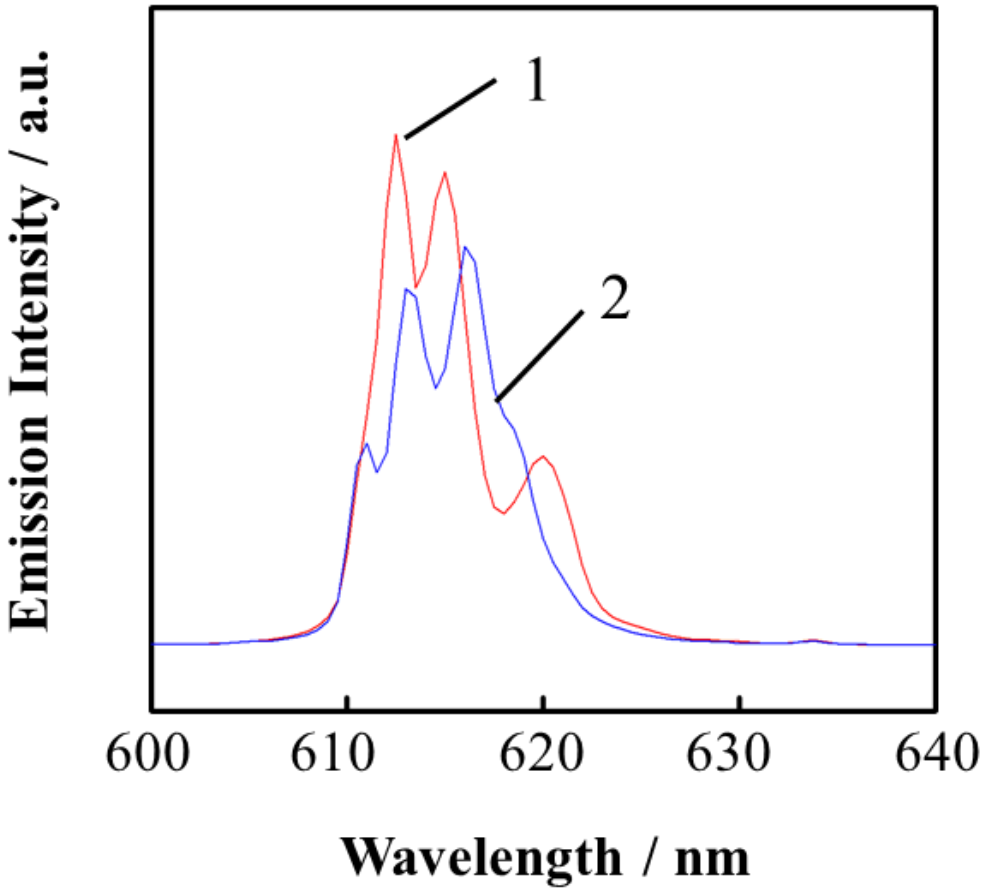


図4-19　1) [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$、2) Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ を含むEVAフィルムの発光スペクトル（室温、励起波長365 nm）

Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$を含むEVAフィルムの発光バンドはPB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ と[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 粉末と同様に578、591、613、650、698nmに見られ、それぞれ、^{5}D$_0$–^{7}F$_J$（J = 0, 1, 2, 3, 4）の4f-4f遷移に帰属される。スペクトルは、希土類イオンの周辺環境に影響を受けにくい、592nm (^{5}D$_0$–^{7}F$_1$)にある磁気双極子遷移の強度を用いて規格化した[24]。

613nm ($^5D_0$–$^7F_2$ 遷移)、700nm発光帯($^5D_0$–$^7F_4$ 遷移)は、配位幾何構造に強く依存する電気双極子遷移によるものである。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 、PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む太陽電池用EVAフィルムは電気双極子遷移付近でやや異なるスペクトル形状、高さを示した。用いている配位子はほぼ同じであるが分子構造差異がスペクトルシフトとなって観測された。また、PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ と$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ の発光スペクトル図4-20に示す。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ と$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 粉末を含むEVAフィルムの電気双極子遷移のスペクトル形状は同一であった。このスペクトル比較に基づくと、$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$は、PMMAやEVAマトリックスと相互干渉するなく、PMAA重合工程を経ても希土類ポリマー錯体の分子構造を保持すると考えられる。

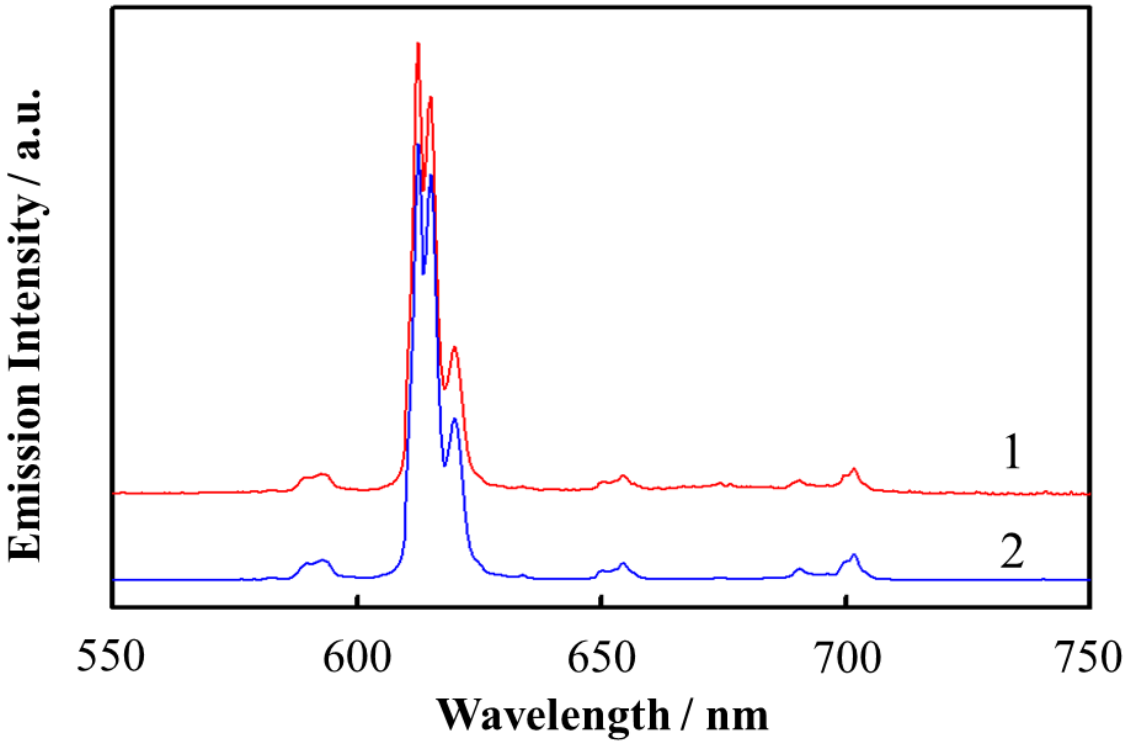


図4-20　PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ と$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ の発光スペクトル
（室温、励起波長365nm）

PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$、[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$粉末、Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$を含むEVAフィルムの時間分解発光挙動はミリ秒オーダーの寿命を持ち、一次指数関数的減衰を示す。その結果を図4-21に示す。$^5D_0$ 励起発光寿命(τ_{obs})を、減衰プロファイルの対数プロットの傾きより決定した。

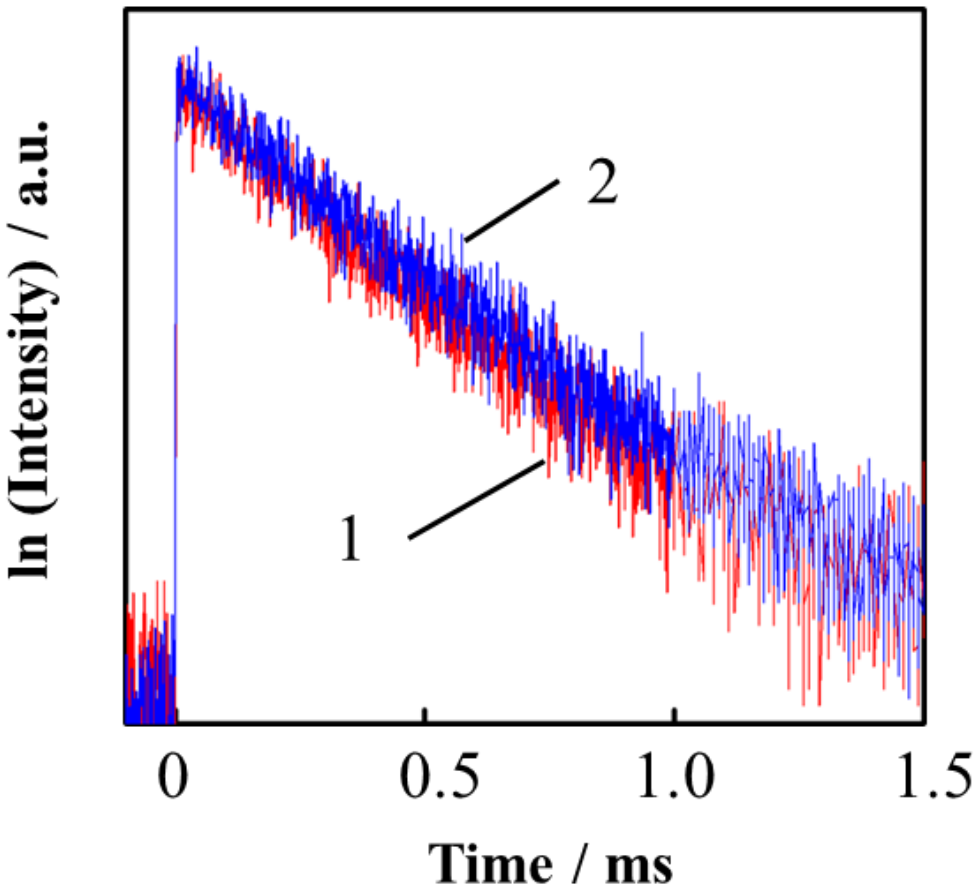


図4-21　Emission decay profiles of 1) PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 、
2) Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ 含有EVAフィルムの発光寿命曲線
励起波長355 nm (Nd: YAG 3ω, pulse width 5 ns).

各試料の固有発光量子収率($\Phi_{4f\text{-}4f}$)を、発光寿命、発光スペクトルより求められる放射寿命(τ_{rad})を用いて計算し[25,26]、これらの値を表5-1に示す。

表5-1　EVAフィルムの光物理特性

Sample	τ_{obs} / ms	τ_{rad} / μs	$\Phi_{4f\text{-}4f}$
PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$	0.86	0.93	92
$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ powder	0.88	0.96	92
$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$	0.93	1.14	81
$Tb(hfa)_3(TPPO)_2$	0.10	-	-
$Yb(hfa)_3(TPPO)_2$	0.001	-	-

$Yb(hfa)_3(TPPO)_2$を励起波長371nmで測定した以外は全て励起波長355nmにて発光寿命τ_{obs}を算出した。 Eu(III)錯体を含む太陽電池用EVAフィルムの発光寿命（τ_{rad}）は、発光スペクトルから算出した[11,12]。量子収率（$\Phi_{4f\text{-}4f}$）はτ_{obs}とτ_{rad}を用い、式5-1を用いて算出した。

（式5−1）　$\Phi_{4f\text{-}4f} = \tau_{obs} / \tau_{rad}$

PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ と $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 粉末を含む太陽電池用EVAフィルムの発光量子収率は92%であり、$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の81%よりも高い。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 、$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 粉末を含む太陽電池用EVAフィルムの発光量子収率が向上したのは、無放射速度過程による振動緩和の抑制によるものである。$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$の強固な三次元構造は振動緩和の抑制を促進し、ゆえに無放射速度定数が減少することがわかった[8]。

PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ と [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 粉末の発光強度温度依存性を図 4-22 に示す。

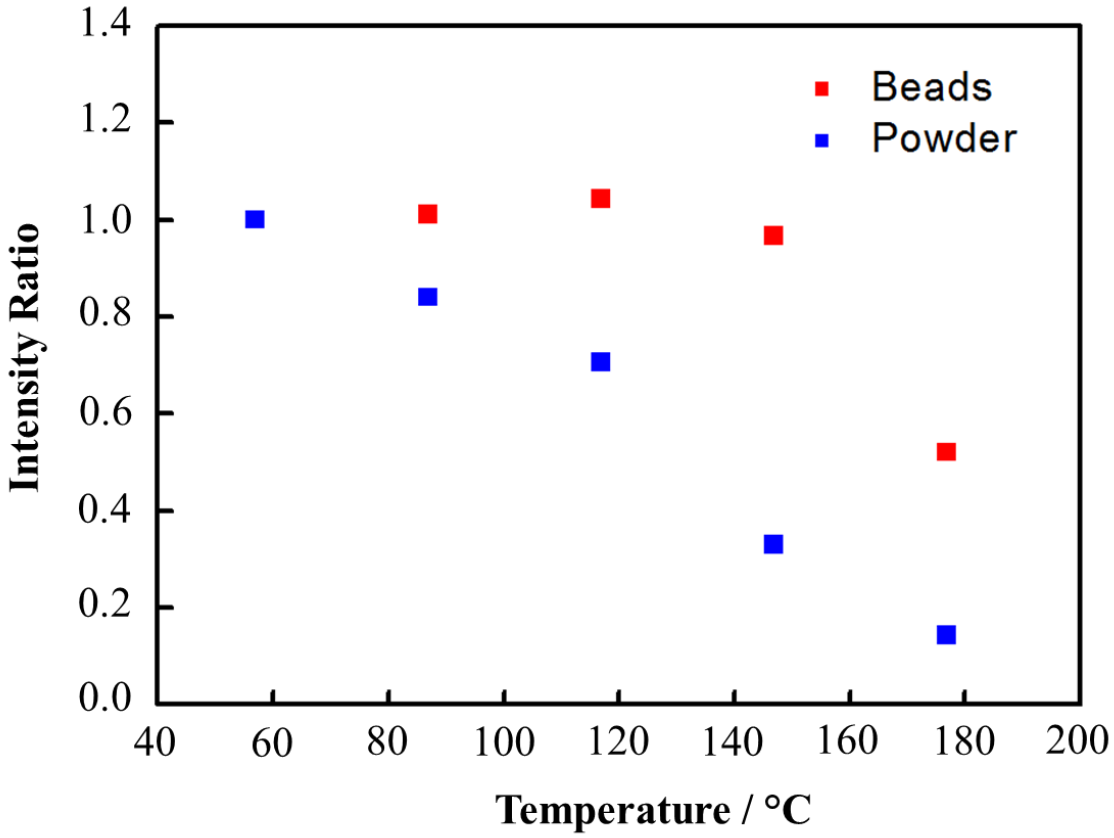


図 4-22 PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ (■)と [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 粉末 (■)の、
発光強度温度依存性（励起波長 365 nm）

[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 粉末の発光強度は 80℃以上では減少するが PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の発光強度はおよそ 150℃まで維持することがわかる。もともと熱振動抑制分子構造を取っていることに加え、架橋構造を形成している PMMA ビーズ内部ではさらに分子運動が制限され、分子振動が起こりにくくなっていると考える。PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ のこの特性は、太陽光暴露時に 70℃を超える太陽電池モジュールの動作温度領域において、波長変換効果による発電性能向上を維持するのに有利な特性と言える [27,28]。PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を含む太陽電池用フィルムは太陽電池の動作温度領域において効果的な光変換材料として機能する。

4-3-4 希土類錯体、配位 PB 含有 EVA フィルムの耐久性、発電効率

PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$、 $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 、 PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ を含む太陽電池用 EVA フィルムの湿熱耐久安定性を 85℃85%環境下で評価した。325nm 励起時の発光強度経時変化挙動を図 4-23 に示す。Y 軸の規格化発光強度（パーセンテージ）は、高温高湿環境に投入する前の値を 100%とする相対値である。PMMA で保護しない$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む太陽電池用 EVA フィルムの発光強度は劇的に低下し、500h 暴露すると発光は観測されなくなった。

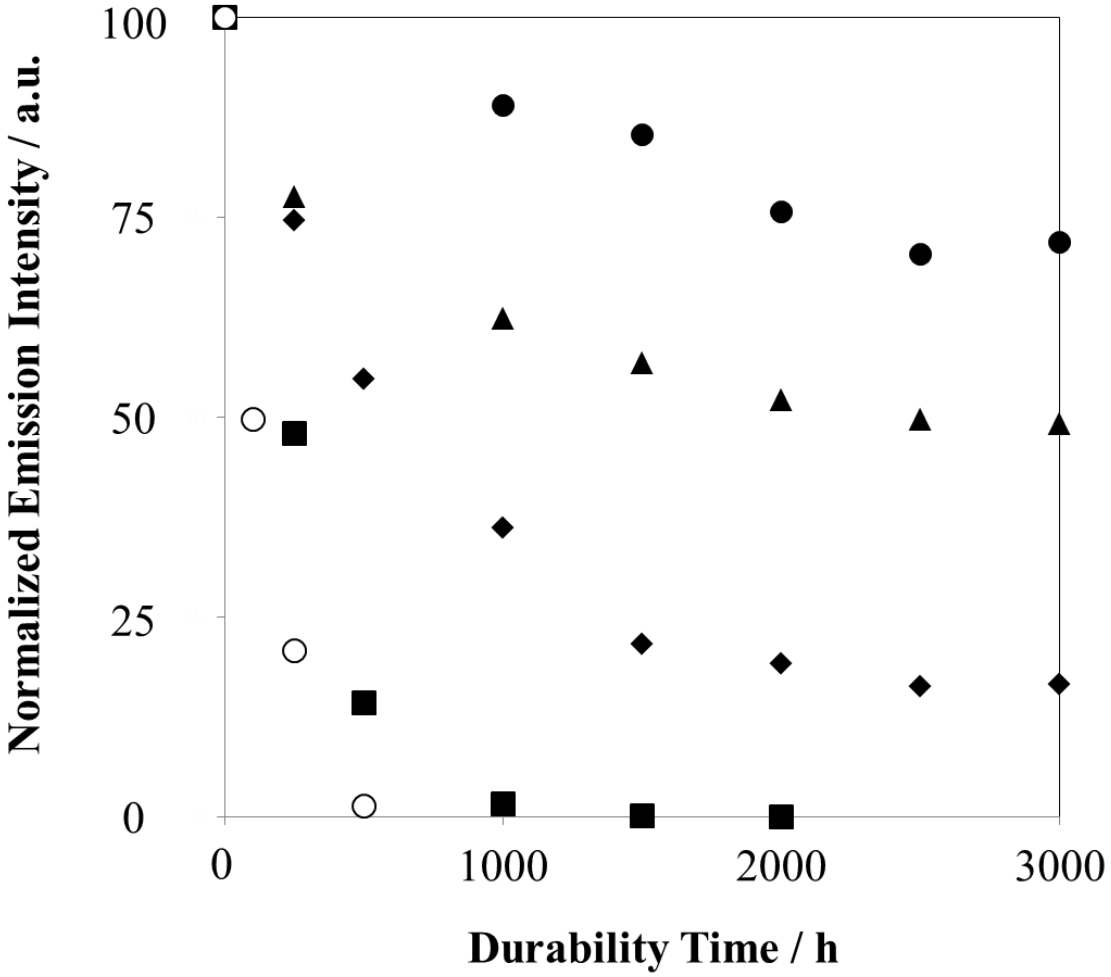


図 4-23　85℃85%RH 耐久試験におけるポリマービーズ含有
太陽電池用 EVA フィルムの発光強度推移
●：PB- $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$、○：$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$-powder、■：PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、
▲：PB-$[Eu(hfa)_3dpb]_n$、◆：PB-$[Eu(hfa)_3dppcz]_n$

この発光強度の低下は$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$の分子構造の劣化によるものであり、パーオキサイドから発生したフリーラジカルとEVAの加水分解反応により生じた酢酸による劣化が発光低下の原因と推定する[29,30]。PMMAで保護した$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$にも1000h後、発光強度の低下が観測された。一方、PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む太陽電池用EVAフィルムの耐久性は他の希土類錯体処方EVAフィルムより優れており、3000h暴露しても初期発光強度対比 70%までしか発光強度は低下しない。希土類ポリマー錯体、カルボニルインデックス評価でも証明されたように外乱に対して分子構造を保持する性能が高く、過酷な環境試験においても発光強度を保持することができる。湿熱環境下の試験では PMMA ビーズに内包させた Eu(III)錯体の分子構造により、性能差が生じている。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$が最も良好な耐久性を示し、PB-$[Eu(hfa)_3dpb]_n$、PB-$[Eu(hfa)_3dppcz]_n$、PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$の順に耐久性が低下していく。PMMAビーズは水分を完全に遮断できないため、PMMA マトリックス内部には酸が浸入する。発光強度の低下率に差異が生じたのはポリマー錯体の酸に対する耐性によるものと考えられる。欧州や日本の太陽電池モジュール認証評価でも湿熱耐久評価（85℃85%RH）は必ず実施する必要があり、認証取得には 1000h の評価で合格する必要がある。太陽電池メーカーでは 25 年にもおよぶ保証期間を担保するため、安全率を加味して通常 2000h 以上の評価を行う。本研究で得られた耐湿熱性能から発光機能を有する PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$の耐久性は認証取得が可能な 1000h を大きく超える耐久性を有す。

次に、湿熱試験と同じ太陽電池用 EVA フィルムを用い、120℃耐熱試験を行った結果を図 4-24 に、キセノン照射試験を行った結果を図 4-25 に示す。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む太陽電池用EVAフィルムの発光強度は120℃環境下で3000h経過しても半減に至っていない。その他錯体を用いたものと比較しても極端な差異が生じていないことから、PMMA による錯体保護は熱振動を抑制するのに非常に効果が高いことが示唆された。これは前述のとおり、架橋構造を形成している PMMA 内部では分子が動きにくくなっており、耐熱試験によって加えられた熱振動に対して分子運動が抑制されることが原因と考えられる。PMMAは重合助剤としてエチレンオキサイドジメタクリレートが添加されており、PMMA の架橋構造を三次元化する効果がある。これにより溶解、相溶状態では自由に MMA モノマー内を移動できた Eu(III)錯体が、PMMA に変化する架橋工程で移動の自由度を失う。一方、PMMA の三次元網目構造内では、錯体自身が自由に移動することができず、熱振動による分子振動が抑制されたと考えられる。熱振動抑制 PMMA 保護が無い PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$パウダーの直接添加は、熱振動の影響を受けやすい上、有機過酸化物から発生するフリーラジカルによる攻撃を受けることが予想され、短時間で極端な発光強度の低下が確認された。本試験における個別の錯体性能差は、錯体自身の熱分解耐性（熱分解温度）に依存していると考える。

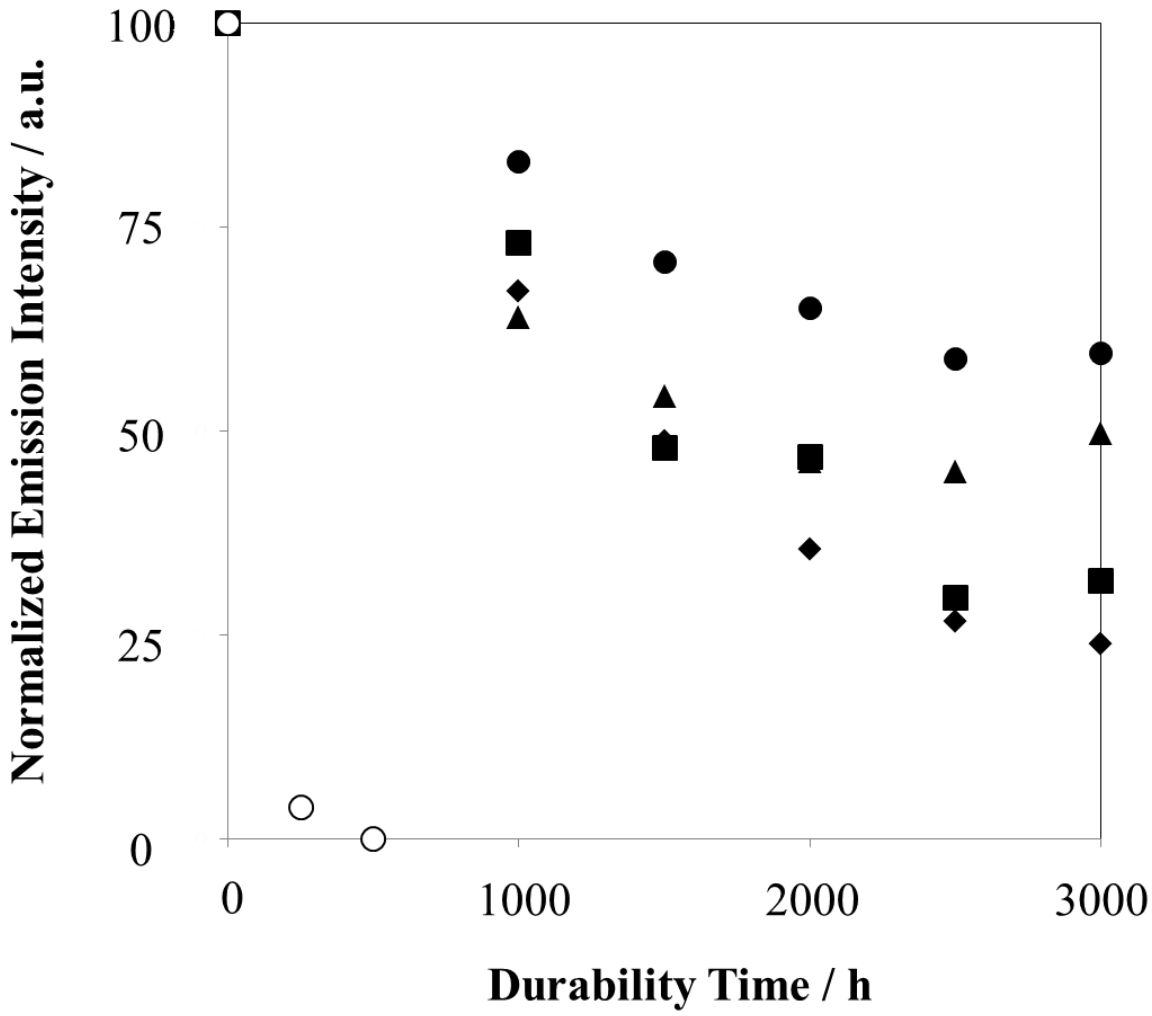


図 4-24　120℃耐久試験におけるポリマービーズ含有太陽電池用
EVA フィルムの発光強度推移
●：PB- $[Eu(hfa)_3dpbp]_n$、○：$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$-powder、■：PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、
▲：PB-$[Eu(hfa)_3dpb]_n$、◆：PB-$[Eu(hfa)_3dppcz]_n$

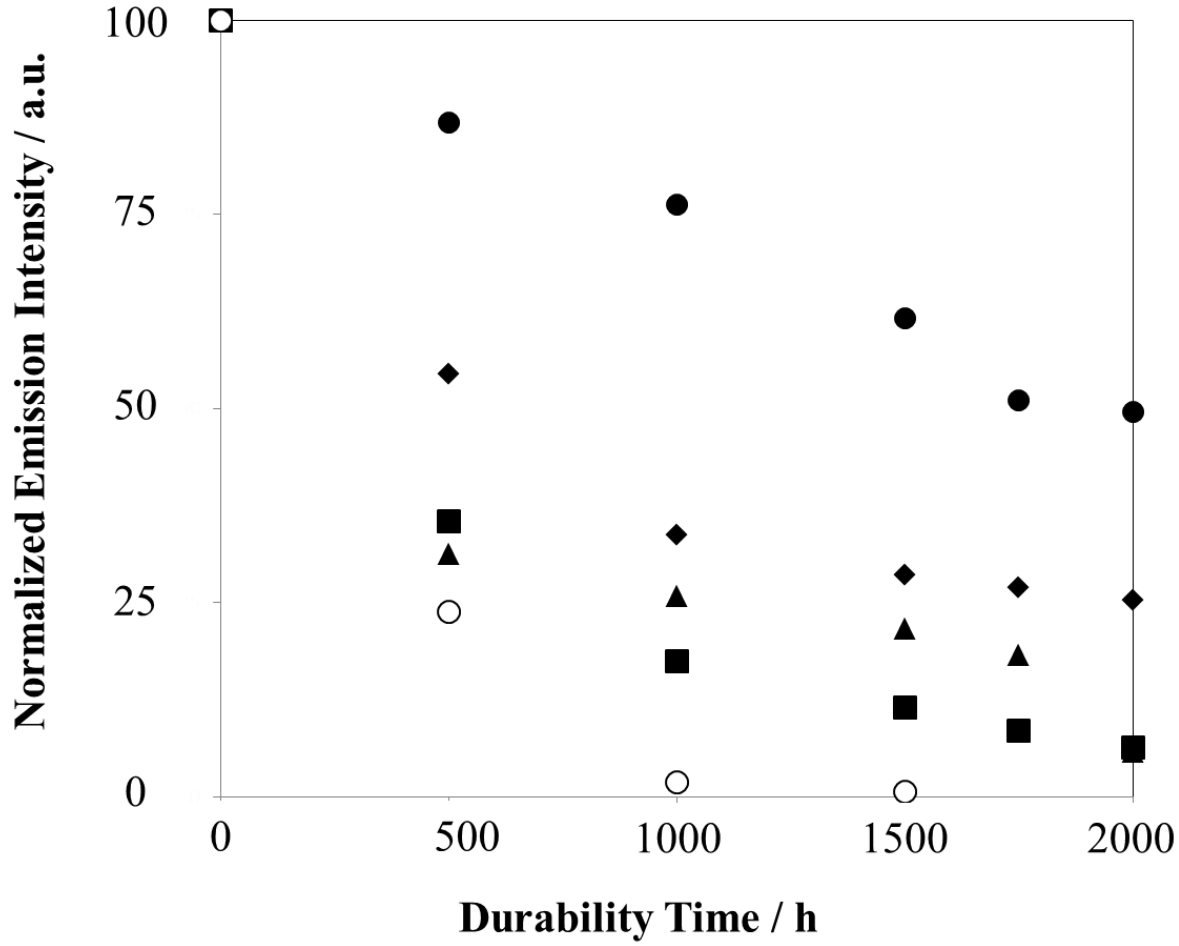


図 4-25　キセノン照射（180W/m^2）耐久試験におけるポリマービーズ含有
太陽電池用 EVA フィルムの発光強度推移
●：PB- [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$、○：[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$-powder、■：PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$、
▲：PB-[Eu(hfa)$_3$dpb]$_n$、◆：PB-[Eu(hfa)$_3$dppcz]$_n$

キセノン照射試験の結果から、PB- [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を含む太陽電池用 EVA フィルムは 2000h 照射で発光強度が半減したが、第二章および第三章で用いた単核 Eu(III)錯体である PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ を用いた太陽電池用 EVA フィルムに対し、発光強度保持率は 4 倍以上に伸びている。PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ を用いた太陽電池用 EVA フィルムの発光強度保持の寿命を 10 年と見積もったことから [1]、PB- [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を用いることで太陽電池の保証期間である 25 年を超えても発光性能を保持できると考える。この結果より、保護機能のある PMMA と熱的に安定な[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の併用は秀逸な耐久性を達成するのに重要な要素であり、他のポリマー錯体や単核 Eu(III)錯体を用いる場合と比較し、最適な組み合わせといえる。

次に太陽電池のエネルギー変換効率を検討するため、太陽電池用 EVA フィルムを搭載したシリコン太陽電池モジュールを作製し、短絡電流効率はソーラーシミュレーターを用いて測定した。その結果を図 4-26 に示す。この図の縦軸は発光性の PMMA ビーズを含まない EVA フィルムを用いたシリコン太陽電池で規格化した。さらに、PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ 含有太陽電池用 EVA フィルムを用いた太陽電池モジュールの I-V 曲線を図 4-27 に示す。

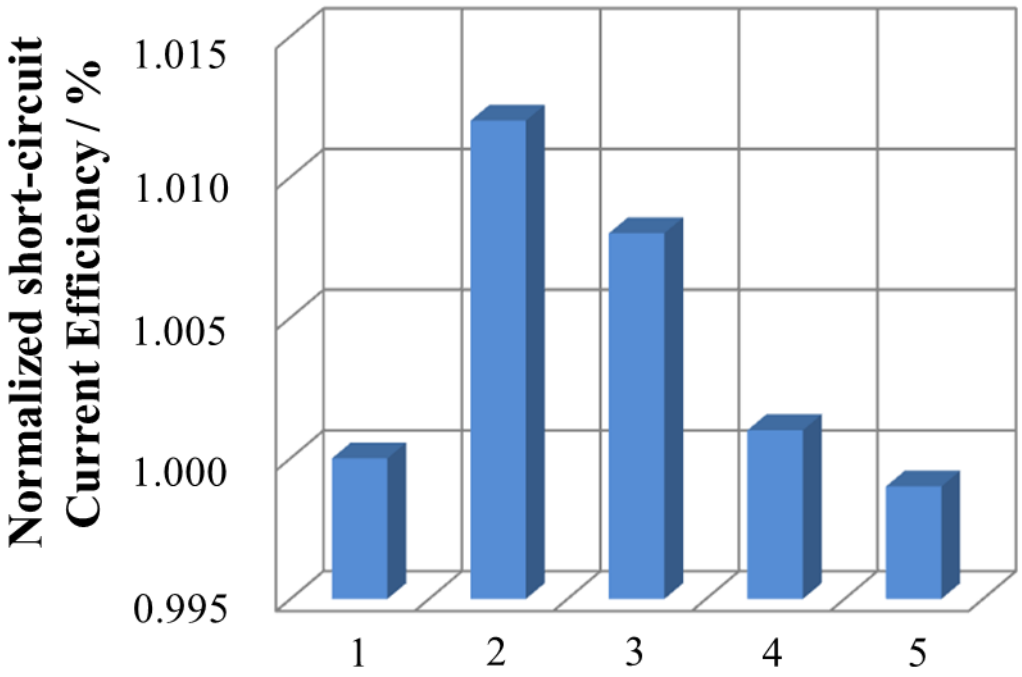


図 4-26　太陽電池モジュールの規格化短絡電流効率
1) PMMA ビーズ非含有、 2)　PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$、3) PB-$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、
4) PB-$Tb(hfa)_3(TPPO)_2$、5) PB-$Yb(hfa)_3(TPPO)_2$

PMMA ビーズ非含有フィルムに対して PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$、PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$、PB-Tb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ 、PB-Yb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ 含有太陽電池用 EVA フィルムを用いた太陽電池モジュールの短絡電流効率はそれぞれ 1.012、1.008、1.001、0.999 である。PMMA ビーズ非含有フィルムと比較し、短絡電流効率の相対向上値は PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ と PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ で確認されたが、PB-Tb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ と PB-Yb(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ では確認されなかった。

PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ はユーロピウムイオンに強い発光を起こすために最適な光捕集アンテナ配位子の一つとして知られている hfa 構造を有す[8,31]。PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ を含む太陽電池用 EVA フィルムを用いた短絡電流効率改善は hfa 構造を有す従来錯体である PB-Eu(hfa)$_3$(TPPO)$_2$ よりも優れていた。これは、希土類ポリマー錯体である [Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ の発光量子効率が従来錯体よりも高く、発光量が増加したことにより達成されたと考える。I-V カーブの電流値のみがわずかに上昇していることからインプットされた光エネルギーに対し、希土類ポリマー錯体の存在により効率的な発光を示したと考える。

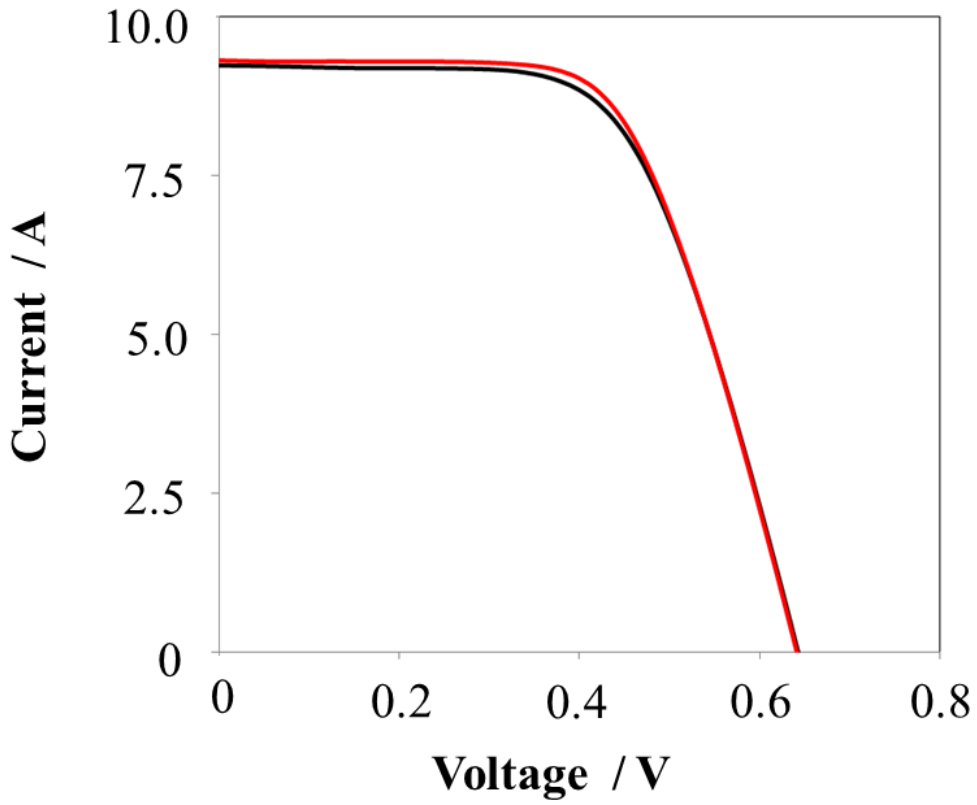


図 4-27 PB-[Eu(hfa)$_3$dpbp]$_n$ 含有 EVA フィルム（赤）と PMMA ビーズ非含有 EVA フィルム（黒）を用いた太陽電池モジュールの電流-電圧曲線

PB-$Tb(hfa)_3(TPPO)_2$ や PB-$Yb(hfa)_3(TPPO)_2$ は配位子の分子構造が $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$と同一であるが短絡電流効率の改善は確認できなかった。Tb 錯体はバックトランスファー現象によるエネルギー移動ロスがあり、Yb 錯体は励起波長と発光波長が離れているためエネルギーロスが大きく、太陽電池の出力向上に寄与しなかったと考える。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む波長変換型太陽電池用 EVA フィルムの短絡電流効率向上効果は従来の Eu(III)錯体対比優れており、耐久性に関しても湿熱環境（85℃85%RH）、耐熱環境（120℃）、紫外線照射環境（180W/m^2）など様々な環境においても優れた耐久性能を示した。また、高温で発電効率が低下するシリコン太陽電池において、PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ を用いた太陽電池用 EVA フィルムは高温領域でもその発光性能を維持することができる。波長変換材料として PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ を用いた太陽電池用 EVA フィルムはシリコン太陽電池の出力向上、耐久性向上、高温での発光維持といった複数の性能が格段に向上することから、未来の太陽電池用アプリケーションとして非常に有用なものになると考える。

4-4 結言

希土類錯体を含む波長変換型太陽電池封止膜は発電効率向上効果を備え、かつ高度な耐久性能を要求されている。本章では$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を含む、希土類配位ポリマービーズ含有太陽電池用 EVA フィルムを創出し、その耐久性向上効果、発電効率向上効果について検証を行った。

希土類錯体として用いた$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$は接合配位子を用いたポリマー錯体であり、単核錯体よりも熱振動に強く熱分解温度が高い。この分子構造コンセプトは光に対する劣化に対しても有効であることを実証した。従来知見通り、熱や光劣化に弱いチオフェン構造を持つ Eu(III)錯体には明確な分子構造変化が現れ、特に錯体系内への酸素原子導入（カルボニル基）が顕著に現れた。熱振動に強い hfa 配位子を持つ$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$は高い熱、光耐性を示すが、紫外線照射や、湿熱環境にさらされる時間が長くなると、その機能を維持することができない。これは、分子量がポリマー錯体対比低く、熱分解温度が相対的に低いことから、数百時間以上の試験時間を経て露見した課題と考える。希土類ポリマー$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$は高い熱分解温度を有し、紫外照射試験でも高い耐久性を示した。

$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を太陽電池用フィルムに適用するため、第二章、第三章で検討した PMMA ビーズ内に錯体を分散した PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を調製した。PMMA ビーズは太陽電池フィルム内部の外乱に対し物理的な界面を有すため、劣化反応速度を下げる効果がある。熱や光に対して強固な分子構造を持つ希土類ポリマー錯体でも、有機過酸化物やポリマー由来の酢酸が存在する EVA フィルムに直接配合、分散を行うと、湿熱耐久試験数百時間でその発光を失ってしまう。このことからも保護効果が高く、透明性の高い PMMA を選択することは妥当な設計であると考えた。

PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$は高い耐湿熱性能を発揮し、85℃85％RH 環境に 3000h 以上暴露しても発光強度を維持している。機能半減や完全失活までにはさらなる時間を要す。ただし当該時間において太陽電池に用いられる部材にも変化が起きている。ガラスは熱焼けして白濁、EVA ベースポリマーは吸湿による白濁やポリマーの加水分解により、脱酢酸反応が進行して酢酸が発生し、内部に封止されている太陽電池の配線類には錆が発生している。バックシートは加水分解でボロボロになっており、その機能は著しく低下していると考えられる。太陽電池は市場に設置されて 30 年程以上経過するが、85℃85％RH 環境下で 3000h 以上設置したものと比較すると、ここまでの状態悪化は起こっていない。過度な試験であることは否定できないが、このような試験履歴を受けた状態でも発光機能の低下が限定的である発光材料は、少なくとも 25 年間の屋外暴露に耐えることができると確信している。PMMA による保護が耐湿熱環境に対して非常に有効な対策であった。第三章で用いたコポリマー導入方策、その拡張、またはフィルムのベースポリマーである EVA を酢酸の発生しないオレフィン系材料などに変更

するなど、波長変換型太陽電池フィルムとしてはさらに耐久性を伸ばすことも可能であると考える。また、有機過酸化物を用いない熱可塑性樹脂であれば希土類ポリマー錯体を直接フィルムマトリックス内部に分散させることも可能になると考える。

$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$-PB を用いた波長変換型太陽電池用フィルムによる短絡電流向上は、従来の $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$-PB を用いた場合に対し 0.3%程度高まることがわかった。ポリマー錯体は単核錯体である $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ よりも量子効率が高く、光変換機能に優れている希土類ポリマー錯体の特徴が出たと推定している。この結果から励起波長と発光波長が重複せず、さらに量子効率の高い希土類錯体を用いることは太陽電池の変換効率に有効な手法であると考える。特に紫外線領域に分光感度を有さない Cd/Te 型太陽電池などはその効果がさらに際立つと考えられる。Cd/Te 型はその構造上、本研究のような太陽電池用フィルムを用いる構造とはなっていないが発電層を設けたガラス基板上に後貼りするなど、別のフィルム形態を取れば理論上可能となる。この場合はガラスを通した光ではなく、太陽光が直接希土類錯体に照射されることになる。ガラスで一部の紫外線がカットされないことから強い紫外線が照射されるため、劣化には不利な状況であるが、希土類ポリマー錯体のような強固な分子構造であれば太陽光の直接照射にある程度耐えられる可能性がある。透明性を落とさずに希土類ポリマー錯体直接添加することができれば発光が強くなるため、さらなる発電効率向上効果が生まれる可能性がある。ポリマー錯体のナノ粒子化が達成されれば可視光線の波長よりも粒子が小さくなり、あたかも透明材料として振る舞うことができるはずである。また、高温でも発光を維持できる分子構造であることが太陽電池には非常に興味深い内容となっている。屋外暴露では 70~80℃の温度になることが確認されている。このような高温領域では、シリコン太陽電池の発電効率が低下するが、その出力に温度依存性があることは世間にはあまり知られていない。太陽電池は検査時（25℃で測定）の出力をもって性能を決めており、動作時はその出力とギャップが生じている。希土類ポリマー錯体を用いた波長変換型太陽電池封止膜を用いれば結晶系シリコン太陽電池の高温時の出力低下を抑制できるアイテムとなりうる。

PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$ を含む波長変換型太陽電池用 EVA フィルムは太陽電池の効率を向上させるだけでなく、従来の希土類錯体、有機色素では実現不可能であった厳しい環境下でも長期間使用できる可能性を秘めている。よって太陽電池用フィルムのみならず、後貼りフィルムや塗布など様々な使用方法に展開することもできる。また、太陽電池用途に限らず、高耐久性かつ発光効率の高い特徴を生かし、様々な光学デバイス用途に対する効果的な光変換材料として今後の実用化を期待したい。

4-5 引用文献

1. H. Kataoka, T. Kitano, T. Takizawa, Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, *J. Alloy. Comp.*, **2014**, 601, 293-297.
2. K. Mclntosh, N. Powell, A. Norris, J. Cotsell, B. Ketola, *Prog. Photocolt: Res. Appl.*, **2011**, 19, 294-300.
3. H. Kataoka, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, *Opt. Mater*. **2015**, 42, 411-416.
4. A. M. Mirochnik, P. A. Zhikhareva, V. E. Karasev, V. G. Kuryavyi *Russ. J. Appl. Chem.*, **2004**, **77,** 1543-1546.
5. C. Wang, Y. Xing, Z. Li, J. Li, X. Zeng, M. Ge, S. Niu, *J. Mol. Struct.*, **2009**, 931, 76-81.
6. P. C. R. Soares-Santos, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, T. Trindade, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 2505-2516.
7. F. Marchetti, C. Pettinari, A. Pizzabiocca, A. A. Drozdov, S. I. Troyanov, C. O. Zhuravlev, S. N. Semenov, Y. A. Belousov, I. G. Timokhin, *Inorg. Chim., Acta* **2010**, 363, 4038-4047.
8. K. Miyata, T. Ohba, A. Kobayashi, M. Kato, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *ChemPlusChem* , **2012**, 77, 277-280.
9. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A*, **2003,** 107, 1697–1702.
10. K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida, Y. Wada, *J. Phys. Chem. A,* **2007**, 111, 3029-3037.
11. K. Nishiyama, Y. Watanabe, K. Watanabe, T. Harada *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 1697-1699.
12. K. Nishiyama, Y. Wayanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, *J. Mol. Liq.*, **2015**, 205, 93-97.
13. M. L. D. Lorenzo, M. Cocca, G. Gentile, M. Avella, D. Gutierrez, M. D. Pirriera, M. Kennedy, H. Ahmed, J. Doran *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 398, 95-102.
14. S. S. Stanimirov, G. B. Hadjichristov, I. K. Petkov, *Spectrochim. Acta Part A*, **2007**, 67, 1326-1332.
15. S. Katagiri, Y. Hasegawa, Y. Wada, K. Mitsuo, S. Yanagida, *J. Alloys. Comp.*, **2006**, 408-412, 809-812.
16. Q. Zhong, H. Wang, G. Qian, Z. Wang, J. Zhang, J. Qui, M. Wang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4537-4543.

17. W. Subowo, M. Barmawi, O. Liang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1986**, 24, 1351-1362.
18. J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, J. Kister, *Fuel*, **2001**, 80, 483-488.
19. M. U. Amin, G. Scott, *Euro. Polym. J.*, **1974**, 10, 1019-1028.
20. H. Kataoka, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, *Photopolymer Sci. Tech 2015***, 2015,** 28, 247-254.
21. F. Khabbaz, A. Albertsson, S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 63, 127-138.
22. E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 542-552.
23. J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 1048-1077.
24. J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1939-1949.
25. A. Aebischer, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 1346-1353.
26. S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 189-227.
27. O. Dupré, R. Vaillon, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 140, 92-100.
28. M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 503-513.
29. K. Hara, A. Masuda, *応用物理*, **2015**, 84, 648-653.
30. M. D. Kempe, G. J. Jorgensena, K. M. Terwilligera, T. J. McMahona, C. E. Kennedya, T. T. Borekb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 315–329.
31. Y. Hasegawa, T. Nakanishi, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 338-353.

第 5 章　結言



5-1 本論文の総括

本論文は、希土類錯体を用いた波長変換型太陽電池用フィルムを用い、太陽電池の発電効率向上や高耐久化に着目して研究活動を行った。第二章では、単核希土類錯体の中でも分子構造が強固であり、耐熱性の高い$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$を選択することとした。工業化され、市販されているものの、酸化劣化の影響を受けやすいチエニル基含有錯体である$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ との性能差を明らかにした。さらにこれらの希土類錯体を太陽電池用フィルム内部で発生する酢酸、または有機過酸化物由来のラジカル等の外乱から保護するため、PMMAマトリックスによる保護機能付与を行い、耐熱性、耐光性を付与することで発光性能を延ばすことが可能となった。太陽電池の出力向上効果も市販の太陽電池用フィルム（紫外線吸収剤配合品）に対して約2.0%の短絡電流向上を達成することができた。

PMMAマトリックスはMMAを重合することで架橋構造を形成し、分子量を向上させることでポリマー化する。第三章ではこの重合工程で用いる重合開始剤の分子構造が起点となることでプロトンが放出され、さらに水分が共存することで錯体が劣化するメカニズムが判明した。その対策として酸の発生源である特定の重合開始剤を使用しないこと、PMMAマトリックスに耐水性コポリマー（スチレン等）を適正量導入して水分の浸入を抑えることでEu(III)錯体の劣化因子である酸の移動を抑制した。その結果、太陽電池の主力評価である85℃85％RH耐久評価においてその発光強度保持率を向上させることができた。

第四章では錯体自身の耐久性を把握するため耐光試験によるEu(III)ポリマー錯体、単核Eu(III)錯体の分子構造劣化解析を実施し、Eu(III)ポリマー錯体の高耐久性能を検証した。分子構造が安定なEu(III)ポリマー錯体は紫外線照射時も高い構造保持力を示した。さらにEu(III)に用いる配位子としてtta配位子やフェナントロリン配位子よりもhfa配位子TPPO配位子を用いたものの方が耐久性に優れていたことを再確認することができた。これまでの知見を集積し、希土類配位ポリマー錯体をPMMAマトリックス内部に導入することで高耐久な波長変換型太陽電池用フィルムの創生を検討した。Eu(III)ポリマー錯体は第三章で用いた疎水性コモノマーを導入する系では適用が難しかったため、PMMAマトリックスのみでポリマービーズ化を行った。その結果、85℃85％RH環境下で3000h以上も発光を保ち、耐熱、耐光環境下において従来のEu(III)錯体を用いたものと比較しても大幅に耐久性が伸び、太陽電池の認証試験に十分耐える実力を示したことから屋外環境25年相当以上の耐久性を示すと考える。また、PMMA保護により高温領域でも発光低下が起こらないことを見出した。シリコン太陽電池が出力を落としがちな高温度領域でもその発光性能が低下しないことから、発電性能を補完するアイテムとなりうる。今後はより厳しい環境に設置されると考える太陽電池にとって高温領域で性能が低下しないもの、また、長期間作動する波長変換型太陽

電池システムを構築することは非常に重要である。PB-$[Eu(hfa)_3dpbp]_n$を用いた波長変換型フィルムの太陽電池出力向上効果はその量子効率の高さから従来型Eu(III)錯体の出力向上効果に加えて0.3%の効率改善を上積みすることができた。

今までに数多くの希土類錯体を用いた波長変換フィルムの報告がなされてきたが波長変換による発電効率向上効果と耐久性向上の両立を図ることが難しかった。本研究では各種耐久試験に耐え、一定の発電効率向上効果を示す波長変換型太陽電池用フィルムの創生およびシリコン太陽電池を用いた効果検証を行うことができたと考える。

5-2 今後の展望

太陽電池は、無尽蔵な太陽光エネルギーを活用するクリーンエネルギー源として、今後、世界中でさらなる導入が進められると考えられる。この前提として、現在主流である火力発電並みのコストに下がることが大前提であり、このために発電効率向上は必須命題であり、今後も高出力化に関する研究開発は継続して行われると考える。

本研究により希土類錯体を含む太陽電池フィルムを用いて発電効率の向上が達成できるということは基幹部品である発電素子の開発に頼ることなく、部材のみで発電効率が向上できるという事実を確認することができた。光アンテナ機能を有す配位子や、希土類錯体自身の発光量子収率の向上などにより、さらなる発電効率向上を達成可能な材料設計が求められる。太陽電池はインフラの整備状況やその耐久性能を考慮し、設置される場所が住宅や送電網整備地域に限られているのが現状である。今後は海上フロート、農地での併用、不毛地帯への導入（砂漠や耕作放棄地）、さらには宇宙への展開が予想されており、部材に関わる耐久性も高いレベルが求められると考えられる。よって高い耐熱性、耐塩害（イオン）、耐農薬、耐放射線など、現時点では想定しようもない、多岐に渡る劣化因子と戦わなければならない。また、効率向上のために集光型太陽電池の研究も進んでいることから、現在よりも強力な紫外線に暴露され、それに伴う温度上昇が起こりうる環境で、機能を発現することが求められる。つまり将来の高効率な太陽電池に対応するためには、波長変換材料の分子構造を強固にし、高温や強紫外線、さらに長時間機能を発現することが必要である。秀逸な光学物性と耐久性を備えるような発光材料が誕生すれば、より厳しい環境下で、さらに長期間維持する理想的な波長変換システムとして機能することができる。

希土類錯体はより強く光り、より強固な分子構造が求められ、これらは分子設計と有機合成技術により達成される。本技術を応用した特別な希土類（ポリマー）錯体が発明され、様々な光学アプリケーションへ展開し、実用化が促進されることを強く願う。さらに多彩な発光色を持ち、かつ色純度の高い発光特性を利用し、現在主流の工業分野への応用のみならず、農業分野（植物工場の光波長制御、農作物用波長変換フィルム等）への貢献等、多彩な分野に応用されることを期待する。特に農業分野は、屋外で使用されることが多く、一定の耐光性が求められる。希土類錯体は従来の錯体や色素系の化合物対比、耐光性に優れていることからも本分野に適用しやすい。また、ポリエチレンを中心とした汎用樹脂をベースにしているものが多く、希土類錯体のプラスチックへの相溶性、加工に耐える耐熱性などに大きな可能性を感じずにはいられない。本研究で検討した技術が、様々な「光る」素材に応用され、広く社会に貢献できることを期待したい。

5-3 研究成果

発表論文

1. Photo- and thermos-stable luminescent beads composed of Eu (III) complexes and PMMA for enhancement of silicon solar cell efficiency, Hisataka Kataoka, Tetsuo Kitano, Toshiki Takizawa, Yuichi Hirai, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, *J. Alloy. Comp.* **2014**, 601, 293-297.

2. EVA thin film with thermo- and moisture-stable luminescent copolymer beads composed of Eu(III) complexes for improvement of energy conversion efficiency on silicon solar cell, Hisataka Kataoka, Shun Omagari, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, *Opt. Mater*. **2015**, 42, 411–416.

3. Drastically Improved Durability and Efficiency of Silicon Solar Cells Using Hyper-stable Lanthanide Coordination Polymer Beads, Hisataka Kataoka, Takayuki Nakanishi, Shun Omagari, Yu Takabatake, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2016**, 89, 103-109.

Proceeding

1. Photo-degradation Analysis of Luminescent Polymers with Lanthanide complexes, Hisataka Kataoka, Shun Omagari, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, *J. Photopolymer Sci. Tech 2015*, **2015,** 28, 247-254.

5-4 学会発表

1. Heat and humidity stable luminescent Copolymer beads composed of Eu(III) complexes and solar sealing film 片岡央尚、中西貴之、伏見公志、長谷川靖哉. 千歳光化学国際フォーラム, 2014.10.2

2. Photo-degradation Analysis of Luminescent Polymers with Lanthanide Complexes, 片岡央尚、中西貴之、長谷川靖哉. Photopolymer Conference, 2015.6.26

5-5 特許

1. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2014-112642
2. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2014-112643
3. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2015-053366
4. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2015-095505
5. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、WO 2014054720
6. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特願2014-124156
7. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
   発明者:化工品央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特願2014-124167
8. 波長変換材料
   発明者:片岡央尚、西田恵子、出願人:株式会社ブリヂストン、
   特願2014-124175
9. 波長変換材料
   発明者:片岡央尚、西田恵子、出願人:株式会社ブリヂストン、
   特願2014-124177
10. 波長変換材料
    発明者:片岡央尚、西田恵子、出願人:株式会社ブリヂストン、
    特願2014-124184
11. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、西田恵子、出願人:株式会社ブリヂストン、
    特願2014-124190
12. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2014-197683
13. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特開2014-209626
14. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、WO2015046442
15. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、WO2015034060

16. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、特願2015-043385
17. 波長変換材料及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、PCT/JP2015/067474
18. 波長変換材料
    発明者:片岡央尚、西田恵子、出願人:株式会社ブリヂストン
    PCT/JP2015/067475
19. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、PCT/JP2015/067476
20. 太陽電池封止膜及びこれを用いた太陽電池
    発明者:片岡央尚、出願人:株式会社ブリヂストン、PCT/JP2015/067478

Appendix

A-1　太陽電池用フィルムの架橋速度

太陽電池用フィルムの架橋速度は、任意の時間、熱を加えた太陽電池用フィルムを、ソックスレー抽出器を用い、キシレン溶媒中で 8h 還流し、その不溶分重量を計測して求める。太陽電池用フィルムの架橋は、ガラス / 太陽電池用フィルム / バックシート構造を用い、太陽電池用真空ラミネーターで脱気、成形を行った後、155℃オーブンに指定時間投入することで架橋サンプルを得られる。ファストキュアタイプは、低温分解型の有機過酸化物を用いるか、スタンダードタイプと同一のものを増量して対応する場合がある。架橋速度が速いため、特に大型設備の場合は、太陽電池モジュール内部の温度面内分布の管理が重要である。

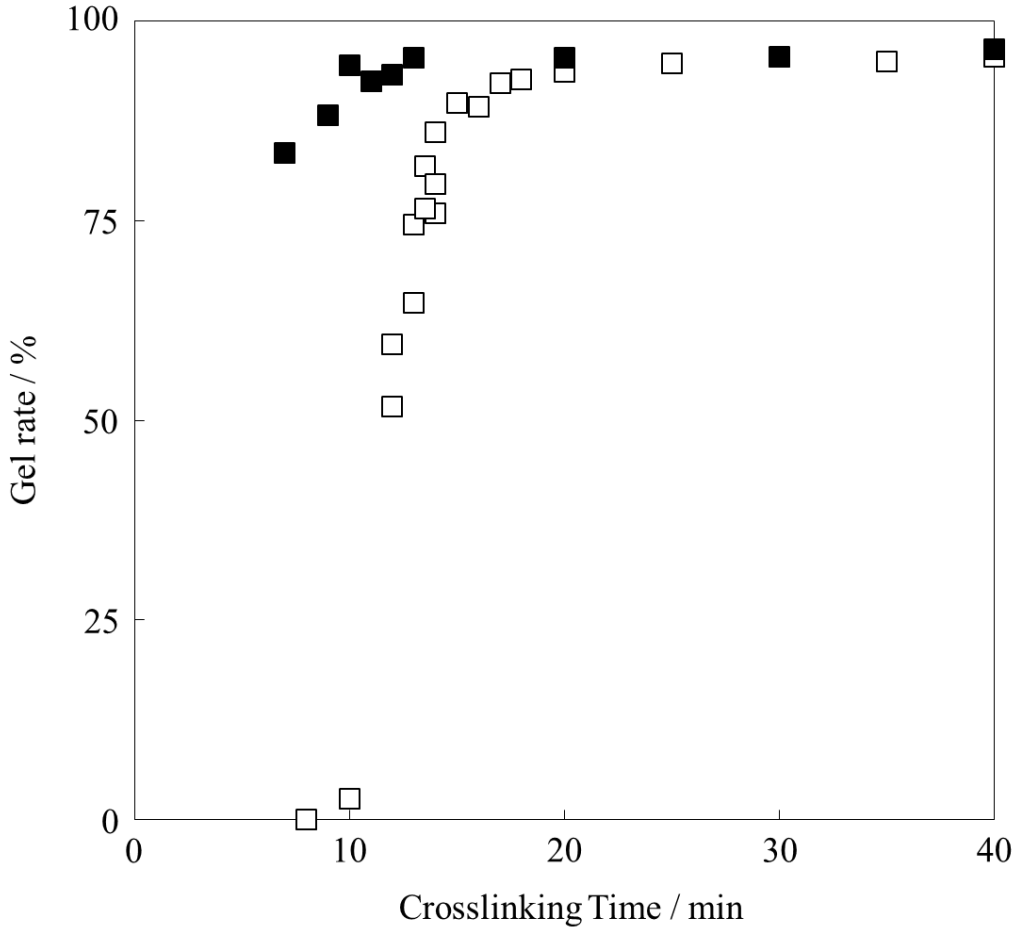


図 A-1　155℃熱処理における太陽電池フィルムの架橋速度
■:ファストキュアタイプ、□:スタンダードキュアタイプ

A-2　腐食した太陽電池モジュール

太陽電池は、長期間使用した場合に出力が低下することがある。この原因として太陽電池発電素子を電気的に接合している配線類が腐食することが挙げられる。図 A-2 に配線が腐食した太陽電池モジュールを示す。

太陽電池は、外界から水分などが入らないようにシーリング処理や、バックシートを用いる設計となっているが、何らかの不具合により、内部に水分が浸入することがある。内部に水分が存在している間に、太陽電池モジュールが熱を帯びたりすると、太陽電池用フィルムに用いられている EVA が加水分解し、系内に酢酸が生じ、金属部品を腐食させることが報告されている[1-2]。

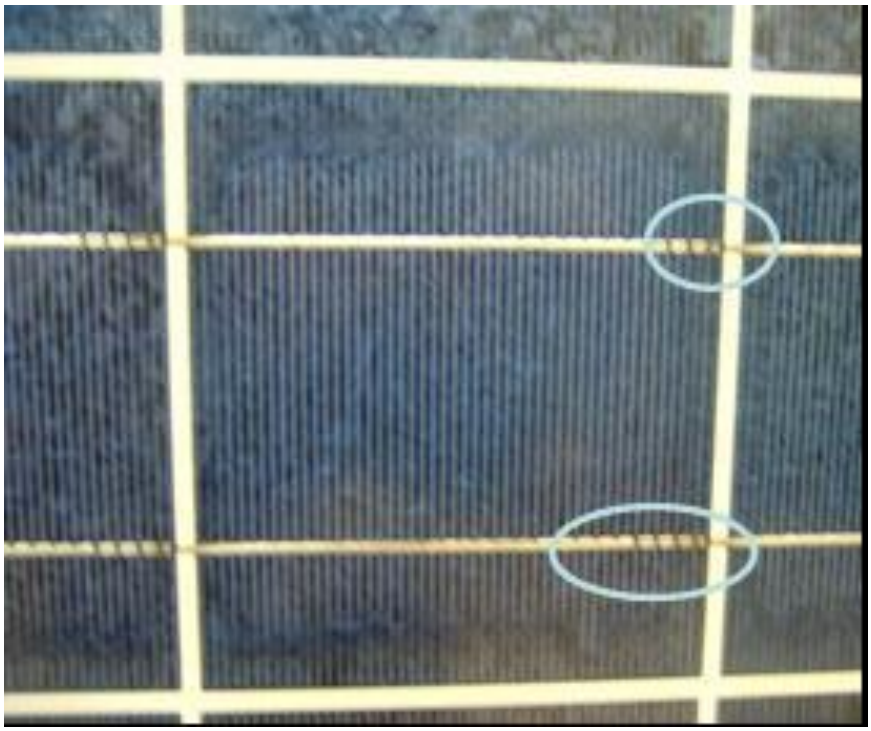


図 A-2　酢酸によって腐食した太陽電池セルの配線部分

A-3　湿熱環境における太陽電池用 EVA フィルムから生じる酢酸発生量

太陽電池用 EVA フィルムは、湿熱環境にさらされると加水分解し、酢酸を発生することが知られている。図 A-3 に、様々な湿熱環境における酢酸発生量を示す。本試験は、ガラス/EVA フィルム/アルミ付きバックシート構成の積層体を作成し、指定時間経過後のサンプルを切り出してアセトンを用いて酢酸を抽出し、ガスクロマトグラフを用いて定量分析を行った。EVA の加水分解は、温度条件が厳しくなるにつれて増加し、120℃100％RH 環境では 400 時間で 2000ppm もの発生量に達する。EVA の酢酸ビニル供給源である VA コンテントは、28％のものが多く用いられている。このことから、過度な環境に長時間さらされると、さらに多くの酢酸が発生する可能性がある。反応は二次関数的に進むことがわかり、一度反応が進むと加速度的に反応が進行する可能性がある。

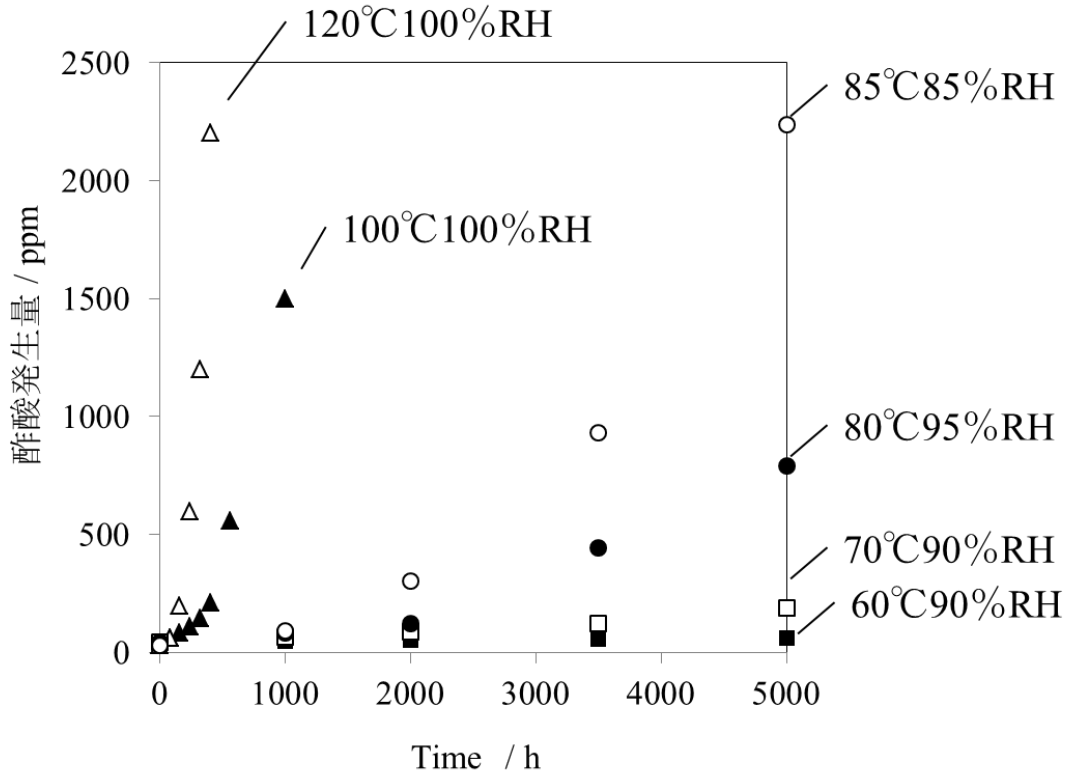


図 A-3　湿熱試験環境中に EVA フィルムから発生する酢酸量
△:120℃100％RH、▲105℃100%RH、○:85℃85%RH、80℃95％RH、
□:70℃90%RH、■:60℃90%RH

A-4　紫外線照射における太陽電池用 EVA フィルムから生じる酢酸発生量

図 A-4 に、光環境下における、太陽電池用 EVA フィルムから発生する酢酸量を示す。光照射光源としては、岩崎電気製のメタルハライド光源であるアイスーパーUV テスター（1000W/m^2）を用いた。結果、光照射のみでも酢酸が発生することが確認された。これは、光照射エネルギーにより、酢酸ビニル基の分子鎖が切断され、遊離酢酸となって検出されたと考える。

市販フィルムによって酢酸発生量が異なるが、この原因としては複数の要因が考えられる。一つは、触媒的な反応を示す酸性物質の共存が挙げられ、有機過酸化物の分子構造（分解時に酸構造を取るもの）が含まれると、酸発生が過剰になることがある。これは湿熱環境においても同様のことが言える。二つ目の原因として、有機過酸化物以外の配合物の劣化が原因となるケースである。光照射時のみに酢酸発生が多い場合は、紫外線吸収剤などの分解生成物が酢酸増加に寄与している可能性がある。

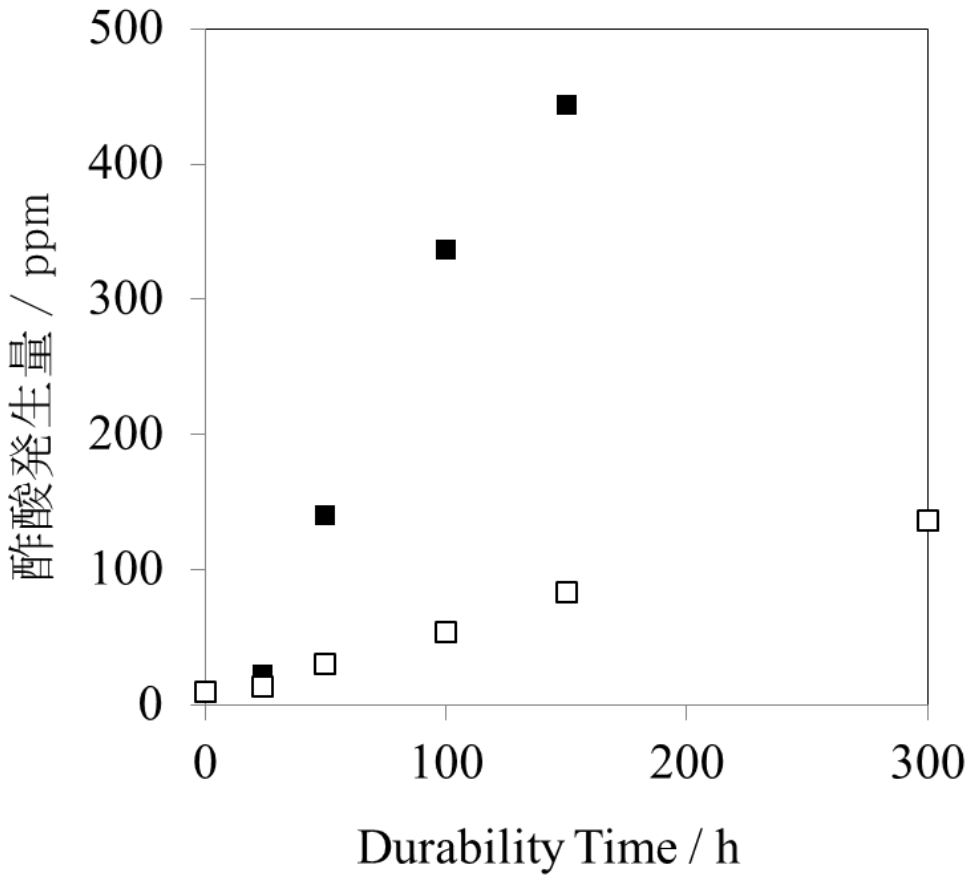
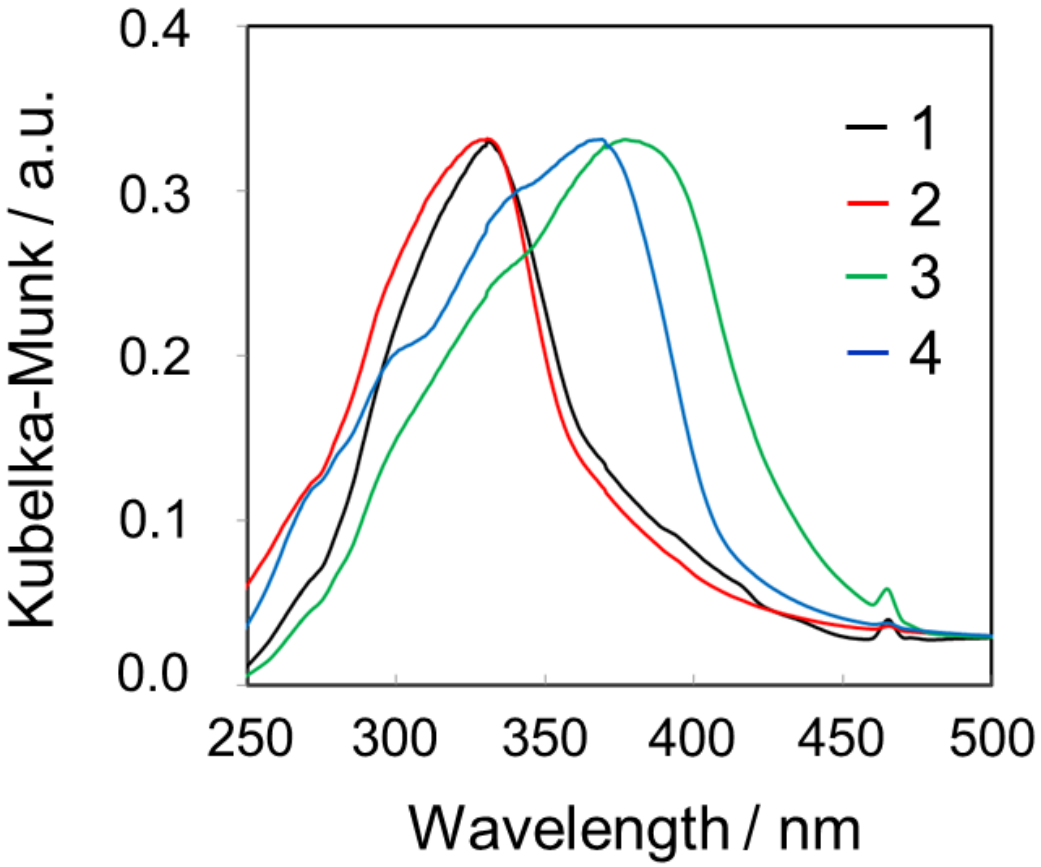


図 A-4　光照射耐久試験中における EVA フィルムから発生する酢酸量
■：市販フィルム A、□市販フィルム B

A-5　単核希土類錯体の固体吸収スペクトル

Eu(III)錯体の固体吸収スペクトルを示す。$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ と $Eu(hfa)_3Phen$ の吸収スペクトルは、hfa 配位子の π-π^*遷移に基づく吸収が 320nm に観測できる。一方、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ と $Eu(tta)_3(Phen)$の吸収は 375nm に観測された。tta 配位子を含む、Eu(III)錯体の吸収バンド長波長化は、チエニル基を含むジケトン配位子分子の π(HOMO)-π（LUMO）軌道間のエネルギーギャップが小さいことに由来する。$Eu(tta)_3(Phen)$は長波長側へのシフトが強いが、これば、tta とフェナントロリン固有の π-π スタック相互作用によるものと推定する。

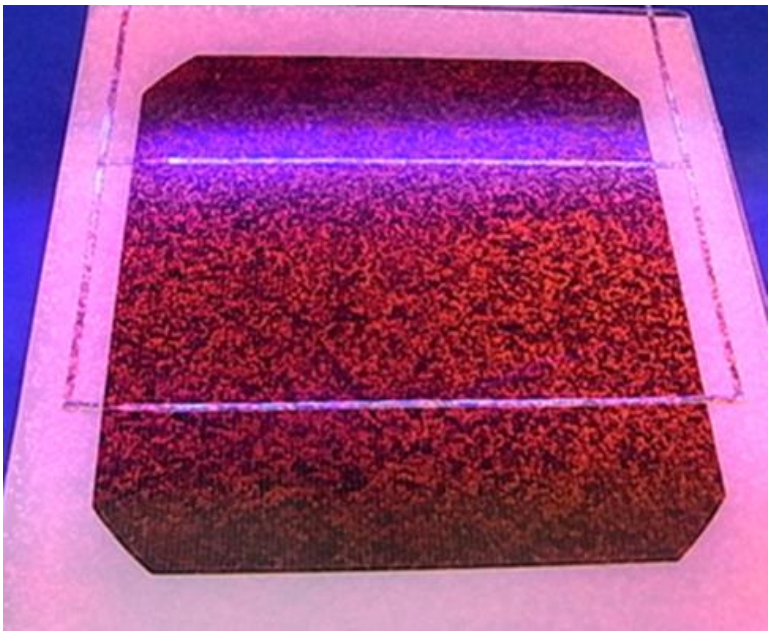


図A-5　希土類錯体の吸収スペクトル

1.　$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ 2. $Eu(hfa)_3Phen$,　3. $Eu(tta)_3(TPPO)_2$, 4. $Eu(tta)_3Phen$

A-6　$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を用いた太陽電池モジュール

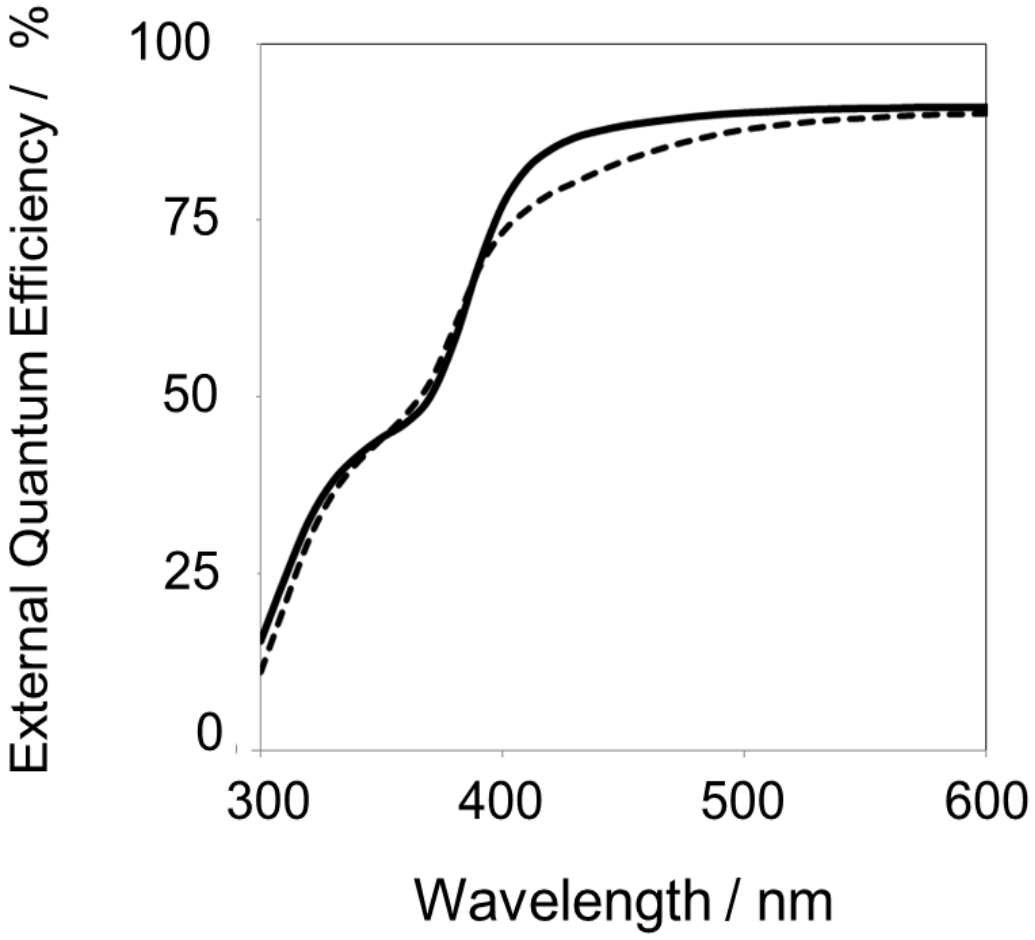
太陽電池モジュールにおけるUV照射時の性能劣化を解析するため、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ を直接太陽電池用EVAフィルムに混練し、強発光する波長変換型太陽電池用フィルムを作成した。図A-6-1に、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムを装着した太陽電池モジュールのUV照射後の外観を示す。太陽電池モジュールは、初期段階では均一な発光を示したが、岩崎電気製アイスーパーUVテスター（1000W/m^2）を用いて12hUV照射を行うと、発光部分がまだらになってしまった。



図A-6-1　$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムを用いた太陽電池モジュールの
UV照射後の発光外観

UV照射によって$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ の分子構造が変化し、Eu(III)特有の赤色発光が減少した。また、全体的にやや黄色がかった発光に変化した。

次に、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ を用いたEVAフィルムを搭載した太陽電池モジュールの外部量子効率（EQE）のUV照射前後の結果を図A-6-2に示す。UV照射により、420nm付近の領域で、太陽電池の外部量子効率（EQE）が低下した。これは、UV照射により、希土類錯体中にカルボキシル基が増加し、当該領域の光を吸収していることが原因と考えられる。劣化した分子構造による光吸収が発生することで、太陽電池フィルムとして光線透過性能低下し、太陽電池に到達する光量が減少したことが原因である。



図A-6-2　$Eu(tta)_3(TPPO)_2$を含むEVAフィルムを用いた太陽電池モジュールのUV照射前後の外部量子効率（EQE）評価結果（実線：照射前、破線；照射後）

また、300nm付近の量子効率低下は、発光がまだらになっていることからもわかるようにEu(III)錯体が劣化し、発光が大幅に低下したことから、励起波長帯である300~350nmの領域にも低下が確認された。この結果から、劣化因子を分子構造に持つ、$Eu(tta)_3(TPPO)_2$ は太陽電池やディスプレーデバイスのような光学材料には適していないことが示唆された。太陽電池アプリケーションを例とする、厳しい環境にさらされる光学材料には、光、熱安定性を持つEu(III)錯体を用いるべきである。

引用文献

1. K. Hara, A. Masuda, *応用物理*, **2015**, 84, 648-653.
2. M. D. Kempe, G. J. Jorgensena, K. M. Terwilligera, T. J. McMahona, C. E. Kennedya, T. T. Borekb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 315–329.
3. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A*, **2003,** 107, 1697–1702.

謝辞

本研究を遂行するにあたり時に厳しく、時に暖かくご指導頂きました長谷川靖哉教授に心から感謝申し上げます。長谷川教授には入学前より共同研究者として本研究の礎を築いて頂きました。在学中は学術的、工業的視点から研究ディスカッションを行い、研究者、エンジニアとしての視点を広げられたと思います。共に多くの研究成果を発表できたことを嬉しく思っています。心より感謝申し上げます。本研究の内容に留まらず、緻密かつ広い視点で丁寧にご指導頂きました伏見公志准教授に感謝の意を表します。本研究に加え、附随する研究案件においても積極的に技術討論に応じて頂き、特に光化学や希土類錯体に関する知識、考え方を授けて頂いた中西貴之助教に感謝致します。在学途中からのお付き合いとなりましたが、論文の細かい所を重点的に確認し、正確にご指摘頂きました北川裕一特任助教に深く感謝致します。本論文作成にあたり、審査委員としてご助言を頂いた、工学部電子材料化学研究室　安住和久教授、理学部物質化学研究室　佐田和己教授に深く感謝致します。

本研究において有機合成、光学測定などの様々な附随データ採取にご協力頂いた　高畠勇氏、平井悠一氏、大曲駿氏、名取詩織氏、柳澤慧氏に深く感謝致します。チーム社会人として共に過ごした小野寺宏光氏、宮野まり氏、小飯塚徹氏、小磯尚之氏、村上史泰氏に感謝致します。社会人であり学生でもあるという複雑な状況でしたが、相談できる同じ社会人が近くにいて助かりました。ちゃんと無事に卒業できたことを嬉しく思います。今後ともよろしくお願いします。本当にありがとうございました。先端材料化学研究室の皆様に感謝致します。皆と色々な所に行けてとても楽しかったです。ありがとうございました。博士課程に進み、本研究を日常業務と平行しながら遂行するにあたり多大なご支援、ご協力を賜りました、株式会社ブリヂストン　滝澤俊樹氏、大月正珠氏、田村一氏、喜多野徹夫氏に感謝致します。この経験を今後の業務に生かし日々努力を続けていきます。また、本研究に関連した技術ディスカッション、サンプル作成にご協力頂きました添加剤、化学、ポリマー製造企業の皆様にも深く感謝致します。皆様のご協力が無ければ、本研究材料の具現化は決して達成できなかったと思います。本当にありがとうございました。最後に学位取得を応援してくれた片岡家の皆に感謝致します。

本当にありがとうございました。

2017年3月
片岡　央尚