

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	竹下 覚
主論文題目： 近紫外光を赤色および緑色に波長変換するナノ蛍光体の作製と特性評価			
<p>(内容の要旨)</p> <p>太陽光発電，固体素子照明などの分野で，波長 300～400 nm の近紫外光を赤色・緑色・青色の可視光の三原色に変換する波長変換材料が強く求められている．従来，このような材料のうち，長期耐久性が要求される用途にはミクロンサイズの無機蛍光体が利用されてきたが，可視光に対して不透明であり，蛍光体粒子による光散乱損失が問題とされている．一方，透明性が要求される用途には有機色素や希土類錯体が利用されてきたが，長期耐光性が欠如しており，その用途は著しく制限されている．本研究では，近紫外光で励起でき，可視光の三原色のうち赤色および緑色に発光する無機ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討し，透明性・長期耐光性を有する新規な波長変換材料を提案した．</p> <p>第 1 章では，本研究の背景と従来の研究を概説した．</p> <p>第 2 章では，本研究で用いた特性評価法について述べた．</p> <p>第 3 章では，近紫外光を波長 619 nm の赤色光に波長変換する $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ蛍光体の作製と特性評価を行った．クエン酸ナトリウム水溶液，硝酸イットリウム・硝酸ユウロピウム(III)水溶液，Bi^{3+}原料，オルトバナジン酸(V)ナトリウム水溶液を混合し，所定温度で熟成することで，見た目に透明なナノ蛍光体分散液を得た．Bi^{3+}原料として，クエン酸ビスマス(III)，または硝酸ビスマス(III)五水和物のエチレングリコール溶液を用い，後者の場合により均一な Bi^{3+}ドーブが実現できることを明らかにした．</p> <p>第 4 章では，第 3 章で確立した均一な Bi^{3+}ドーブができる液相合成法において，クエン酸ナトリウム添加量が得られるナノ蛍光体に与える影響について検討した．ナノ粒子表面に配位したクエン酸イオンは，静電反発によって効果的な分散安定剤として機能した．一方，作製したナノ蛍光体は，波長 365 nm の励起光の連続照射下において，ミクロン粒子には見られない蛍光強度が低下する現象（光退色）を示した．この機構を追究したところ，光退色は V^{5+}から V^{4+}への光還元反応およびそれに伴う酸素欠陥の生成に起因し，クエン酸イオンが V^{5+}に対して還元剂的に働いていることを特定した．そこで第 5 章では，ナノ蛍光体の光安定性を向上させるため，光退色の原因物質であるクエン酸イオンを後処理によって除去することを検討した．その結果，水熱処理によって，分散液の見た目の透明性を維持したまま光退色が抑制できることを明らかにした．また，光退色の度合いとクエン酸イオンの定量的な関係を明らかにした．</p> <p>第 6 章では，$\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ蛍光体の波長変換材料としての実用的な評価を行った．$\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子またはミクロン粒子が分散した波長変換膜を作製し，透明性や波長変換特性の膜厚依存性を比較することで，蛍光体のナノ粒子化により光散乱損失が低減できることを明らかにした．また，長期耐光性試験の結果，ナノ蛍光体は屋外 15 年相当以上の長期耐光性を有することを明らかにした．</p> <p>第 7 章では，近紫外光を波長 538 nm の緑色光に波長変換する $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体の作製と特性評価を行った．酢酸亜鉛二水和物，酢酸マンガ(II)四水和物，酸化ゲルマニウム(IV)，水酸化ナトリウムを，水・ジエチレングリコール (DEG) 混合溶媒に投入し，200 °C で 2 h オートクレーブ処理することで $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ を得た．このとき，混合溶媒の DEG の割合を 0%から 91.7%へ増加させることで，得られる $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ の粒子サイズは平均長径約 120 nm から 30 nm まで減少した．混合溶媒比が粒子特性，Mn 含有量，蛍光特性などに与える影響を探究し，反応機構，粒子形態を決定する因子，蛍光強度を決定する因子について考察した．</p> <p>第 8 章では，結論として各章で得られた結果を総括し，今後の課題と展望を述べた．</p> <p style="text-align: right;">以上</p>			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number	SURNAME, First name TAKESHITA, Satoru
Title <h3 style="margin: 0;">Synthesis and Characterization of Nanophosphors for Near-UV to Red and Green Wavelength Conversions</h3>		
<p>Abstract</p> <p>Wavelength converters from near-UV ($\lambda = 300\text{--}400\text{ nm}$) to three primary colors of visible light, red, green, and blue, have attracted much attention in the fields of solid-state lighting and photovoltaics and so on. However, inorganic phosphors of micrometers in size are not appropriate for such wavelength converters because of their opacity, where the light scattering loss by phosphor particles results in the lower conversion efficiency. On the contrary, organic dyes and rare-earth complexes are transparently dispersed in a medium, although their practical applications are limited due to low stability. In this thesis, the author discusses the synthesis and characterization of inorganic nanophosphors which convert from near-UV to red and green light, and proposes the novel wavelength converters with high transparency and photostability.</p> <p>Chapter 1 summarizes the background and previous studies.</p> <p>Chapter 2 describes the methods for characterization.</p> <p>Chapter 3 describes the synthesis and characterization of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor which converts near-UV to red ($\lambda = 619\text{ nm}$). A transparent colloidal solution of the nanophosphor was prepared from nitrates of yttrium and europium(III), a Bi^{3+} source, and sodium orthovanadate(V) by a low-temperature aqueous reaction in the presence of sodium citrate. The more homogeneous Bi^{3+} doping was achieved using an ethylene glycol solution of bismuth(III) nitrate as a Bi^{3+} source rather than bismuth(III) citrate powder.</p> <p>Chapter 4 describes the effects of the amount of sodium citrate on the transparency and photostability of the $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor. The nanophosphor showed the photobleaching behavior, i.e., the decrease in photoluminescence intensity under the continuous irradiation of 365 nm excitation light. This photobleach is attributed to the photo-reduction of V^{5+} to V^{4+} by citrate ions coordinating to the surface of the nanoparticles, although citrate ions contribute to the well-dispersion of nanoparticles by electrostatic repulsion. Therefore, chapter 5 describes the photostability improvement of the nanophosphor after removing citrate ions by washing and hydrothermal post-treatments. A quantitative relation between the fraction of photobleach and the amount of adsorbed citrate ions was also investigated.</p> <p>Chapter 6 describes the practical evaluation of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for a wavelength converter. The transparent wavelength conversion films containing $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles had markedly lower light scattering loss in comparison to the film containing micron-sized particles. The long-term light fastness test revealed that the $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor has sufficient photostability for practical use over 15 years outside.</p> <p>Chapter 7 describes the synthesis and characterization of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ nanophosphor which converts near-UV to green ($\lambda = 538\text{ nm}$). $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ particles were synthesized from germanium(IV) oxide and acetates of zinc and manganese(II) by autoclave treatment at 200 °C for 2 h in a mixed solvent of water and diethylene glycol (DEG). The mean length of the particles decreased from 120 to 30 nm when the proportion of DEG increased from 0% to 91.7%.</p> <p>Chapter 8 summarizes the results of this study and further prospects.</p>		