

アップコンバージョン発光の光触媒用光源への 応用のための金属微粒子が発光に及ぼす効果に 関する基礎的研究

吉留 俊史* 徳永 容一* 坂井 隆* 樋口 貴紀*
山元 大士* 肥後 盛秀*

FUNDAMENTAL RESEARCH ON EFFECTS OF METAL PARTICLES ON
LUMINESCENCE TO APPLY UPCONVERSION LUMINESCENCE TO LIGHT
SOURS FOR PHOTOCATALYST

Toshifumi YOSHIDOME, Youichi TOKUNAGA, Takashi SAKAI, Takanori HIGUCHI,
Taishi YAMAMOTO, and Morihide HIGO

Fluoride glass containing Thulium radiates ultraviolet light after the absorption of red light through the upconversion mechanism. Upconversion luminescence from Tm-doped-fluoride glass can be used as the light sours for photocatalyst reactions, for which the upconversion luminescence is desired to be as strong as possible. Metal particles can have some effect on enhancement of luminescence from atom and molecules. The upconversion luminescence from Tm^{3+} in fluoride glass and fluorescence from $EuCl_3$ in solid state were studied on the effect of metal particles on these luminescence properties. On existence of metal particles, the fluorescence from $EuCl_3$ became stronger in intensity, and the upconversion luminescence from Tm^{3+} decreased, which was due to the reflection of the incident light by the metal particles.

Keywords: upconversion, fluoride glass, photocatalyst, metal particle, enhancement

1. 緒言

光触媒は SO_2 や NO_2 などの大気汚染物質の分解処理に有用である¹⁾。なかでも二酸化チタン(TiO_2)は実用に近いとされているが、その活性化には 400 nm 以下の紫外光が必要である。太陽光には赤色光は豊富だが 400 nm 以下の光は約 4% しか含まれておらず反応効率が低い。また、蛍光灯の紫外線量はさらに少なく光触媒反応には十分でない。

アップコンバージョン現象²⁾とは多光子励起により入射光より短波長の光が出射する現象である。特に、フッ化物ガラスをマトリクスにした希土類イオンは高い効率でアップコンバージョン発光することが報告されている²⁾。例えばツリウム Tm をドープしたフッ化物ガラスは、658 nm 光励起で 360, 450, および 480 nm にアップコンバージョン発光する。このアップコンバージョン現象を利用すれば赤色光(658 nm)から紫外光(360 nm)が簡単に取り出せるので、太陽光での光触媒反応効率の向上や、蛍光灯下での光触媒反応が期待できる。

これまで既報²⁾をもとに光触媒用光源として適した発光の強い希土類元素をドープしたフッ化物

2004 年 8 月 31 日受理

* 応用化学工学科

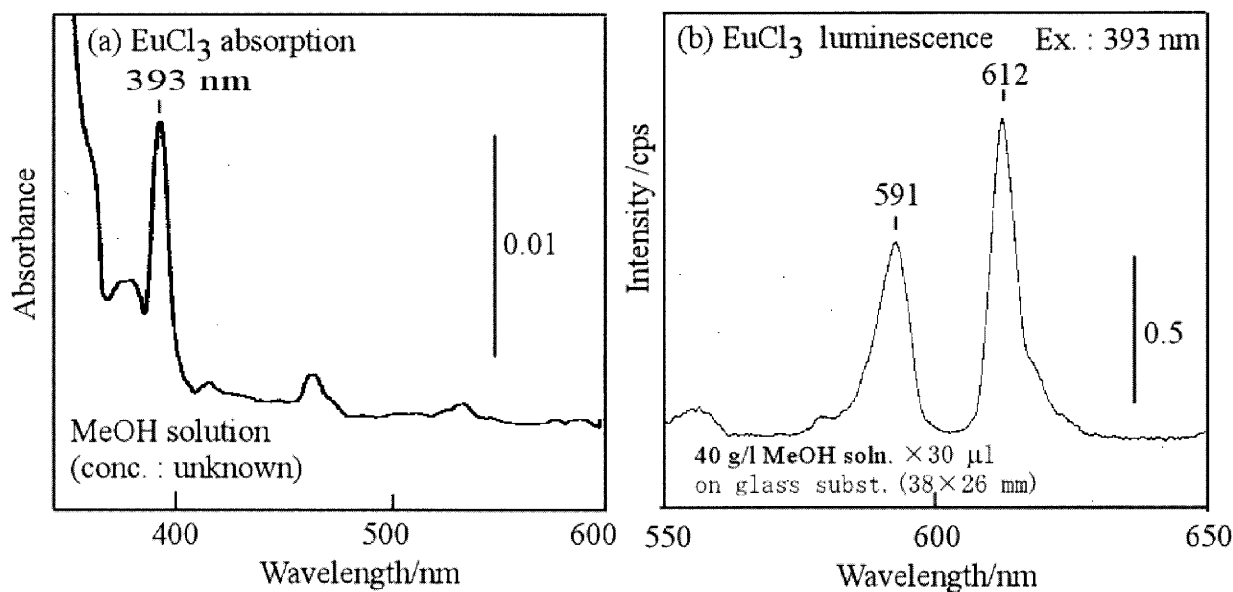


図-1 EuCl₃の吸収(a)および蛍光スペクトル(b)

ガラスの合成法を研究し、評価実験に適した光触媒反応や装置系を検討してきた^{3,7)}。希土類元素ドーピング化合物ガラスを光触媒用光源として応用する立場から、アップコンバージョン発光特性の評価やその諸改善を検討した⁸⁾。また、光触媒反応進行の評価に適した光触媒反応・装置・測定系を検討構築し、それを用いて実際に赤色光入射による光触媒反応を試みた⁹⁾。

本報告では特性の諸改善の一つとして、光触媒用光源への応用を目指してアップコンバージョン光の増強を目的とし、金属微粒子が発光に及ぼす影響についてその基礎的検討を行った。

2. 実験装置と方法

Tmあるいはホルミウム(Ho)をドーピングしたフッ化亜鉛 ZnF₂を主成分とするフッ化物ガラスを既報²⁾に従って合成した。光源には半導体レーザー(ブルースカイリサーチ社; 波長 658 nm, 最大 30 mW 出力)を使用した。ガラスからの発光の分光、検出およびスペクトル測定には蛍光分光光度計(日立 F-3000)を用いた。金属微粒子は蒸着薄膜により得た。基板への金属の蒸着は真空中で膜厚を制御して行った。

3. 実験結果と考察

3.1 各種希土類元素の蛍光への金属微粒子の影響

Tmドーピング化合物ガラスからのアップコンバージョン発光はフッ化物ガラスをマトリクスとする Tm³⁺からの多光子励起発光である²⁾。そこでまず金属微粒子上に直に希土類化合物を2次元状に再結晶させたより単純な系で、蛍光に及ぼす金属微粒子の影響を調べた。希土類化合物として結晶状態でも蛍光を示す塩化ガドリニウム GdCl₃と塩化ユーロピウム EuCl₃を検討した。

GdCl₃は 273 nm に吸収を示し、311 nm に蛍光を発する。2 g/l GdCl₃メタノール溶液を石英基板(面積 346 mm²)に 30 μl 滴下し溶媒を蒸発させて蛍光スペクトルを測定した。その後銀 4.1 nm をその上に蒸着し、再度蛍光スペクトルを測定した。銀蒸着により蛍光強度に有意義な差異は観られなかった。4.1 nm 蒸着銀のプラズマ吸収は 300 nm 付近から長波長側に現れ、273 nm 付近には観られないので、局在プラズモンモデル¹⁰⁻¹²⁾による増強は起こらなかったものと考えられる。GdCl₃は潮解性があり、実験的にも扱いにくいことから、EuCl₃について調べることにした。

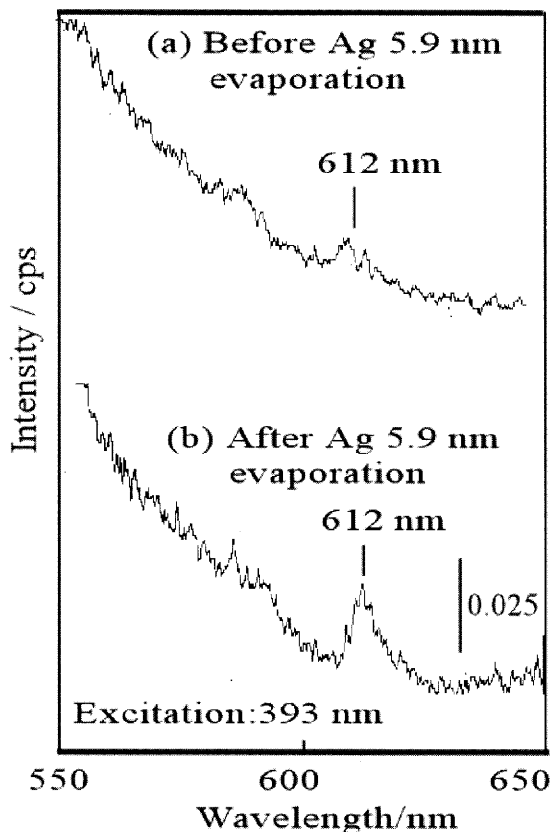


図-2 銀蒸着前後の EuCl_3 の蛍光スペクトル

EuCl_3 は 393 nm に吸収を示し、591 と 612 nm に蛍光を発する (図 1)。吸収が銀のプラズマ吸収と重なるため増強が期待される。2 g/l EuCl_3 メタノール溶液 50 μl をガラス板(38×26 mm)に滴下し溶媒を蒸発させ、蛍光スペクトルを測定した。その後銀 5.9 nm をその上に蒸着し再度蛍光スペクトルを測定した (図 2)。蒸着前は 612 nm にピークを僅かに確認できる程度であるが、蒸着後は明瞭なピークが観られた。これは蒸着銀により蛍光が増強されたためと考えている。現在、蒸着銀の膜厚や EuCl_3 滴下量を変えて同様な実験を行い、蒸着前後のピーク強度比 (増強率) を調べ、増強が起こったか否かの確認を行っている。

3.2 アップコンバージョン発光に及ぼす金属微粒子の影響

フッ化物ガラスマトリクス中の希土類イオンのアップコンバージョン発光に及ぼす金属微粒子の

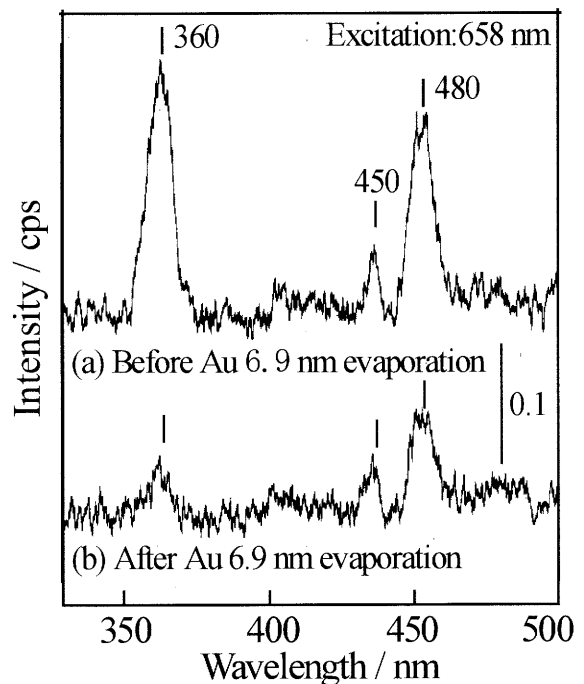


図-3 アップコンバージョン発光への金微粒子蒸着の影響

影響を以下のようにして調べた。Tm0.5%ドープフッ化物ガラスを粉末状にし、粘着テープに固着して発光スペクトルを測定し、その後金 6.9 nm をその上に蒸着して再度スペクトルを測定した (図 3)。金微粒子を蒸着するとアップコンバージョン発光は弱くなった。金属 (Au, Ag) と膜厚(4.1—6.9 nm)を変えて同様に実験を行ったが、いずれも発光は弱くなった。これは次のように考えられる。すなわち、まず蒸着金属がない場合、入射 658 nm 光は透過し、ガラス粉末粒子全体で発光する。ところが金属が蒸着されると、それが遮光板として働き、透過光は弱くなる。表面の蒸着金属付近は増強されて強い発光を示すと予想されるが、ガラス内部での発光は弱くなり、発光全体は減少すると考えられる。このことの傍証として、Ho ドープフッ化物ガラスを援用し図 4 のような方法により、実際に入射光が Tm ドープフッ化物ガラス粉末を透過するか調べた (図 4)。Ho ドープ量 4.6% の場合、Ho からのアップコンバージョン光に加え、Tm からのアップコンバージョン光が 450 nm に観られた。Ho ドープ量を 8.5% に増やすと、Tm からのアップコンバージョン光は観

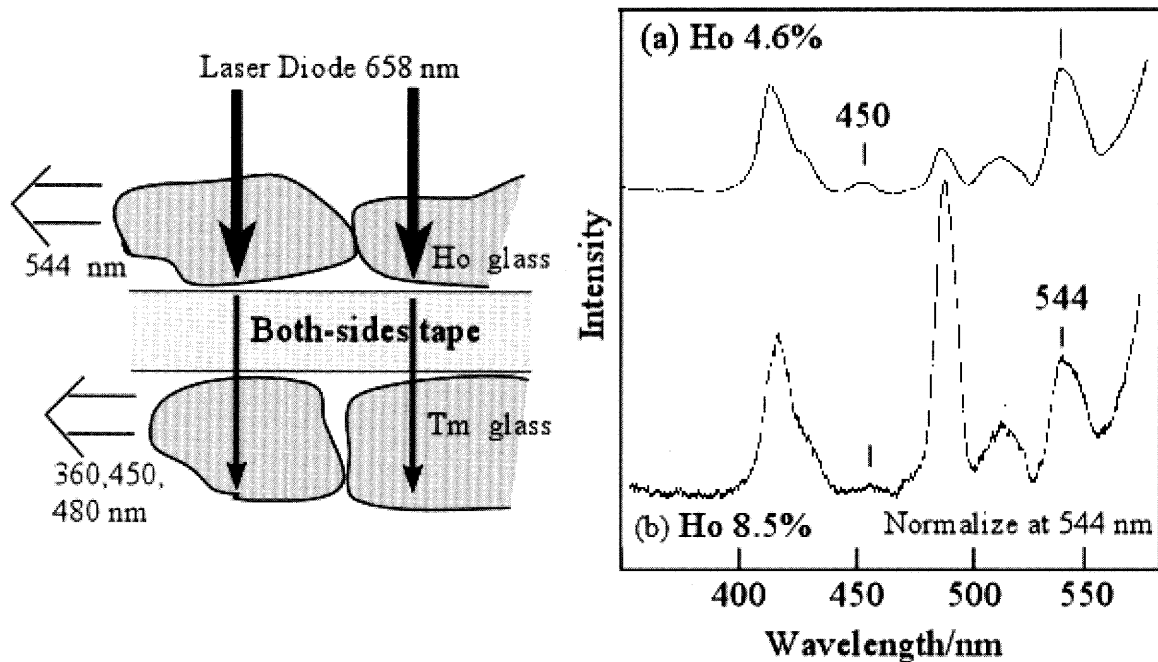


図-4 入射光がフッ化物ガラスを透過するか否かを調べる実験系とその結果

られなくなった。よって入射光は透過していることがわかった。したがって、蒸着金属は遮光板として作用し全体の発光を減少させることがわかった。

4. 結言

本研究では、光触媒反応への応用を目指して希土類イオンのアップコンバージョン光の増強を目的とし、金属微粒子が発光に及ぼす影響についてその基礎的研究を行った。金属微粒子表面に2次元状に再結晶させた EuCl_3 からの蛍光については、銀を蒸着することで蛍光強度が大きくなった。現在この確認を行っている。アップコンバージョン発光するフッ化物ガラスマトリクス中の希土類イオンでは蒸着金属微粒子が遮光板として作用し全体の発光を減少させていることがわかった。増強効果が金属微粒子近傍に限られることを考慮すると、今後材料を複合化するなどして増強を試みたい。

現在、環境問題やエネルギー問題において二酸化チタンの実用化への研究が数多く行われているが、実用化に向けての課題は多く残されている。今回行った研究は光触媒反応における省エネルギーや環境保全への新たな一歩となると期待される。

謝辞

本研究を行うに当たり、特に研究の立ち上げの時期において、鹿児島科学研究所、財団法人鹿児島県育英財団、トヨタ自動車株式会社トヨタ先端科学技術研究助成プログラム、財団法人米盛誠心育成会、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金の各団体様に資金提供をいただきました。また、セントラル硝子株式会社様にはフッ化物ガラスの試作品をご提供いただきました。特に同社の坂口茂樹様と西村夏哉様にはご高配いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。更に本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号：萌芽研究 14658173、平成 14 - 16 年度）の補助により行われたものです。

参考文献

- 1) S. Kutsuna, Y. Ebihara, K. Nakamura, and T. Ibusuki, *Atmospheric Environment*, **27**, pp. 599-604 (1993)
- 2) S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao, and N. Soga, *Phys. Rev. B*, **47**, 2507 (1993)
- 3) 吉留俊史、鹿児島科学研究所研究報告、No. 11, PP. 1-8 (2001)
- 4) 吉留俊史、財団法人鹿児島県育英財団研究経過報告書 (2001)

- 5) 吉留俊史、トヨタ先端科学技術研究助成プログラム'00年度研究成果報告書 第4回研究成果-環境 8 (CD版) (2001)
- 6) 吉留俊史、財団法人 米盛誠心育成会 平成 13年度研究助成 研究報告書 (2002)
- 7) 吉留俊史、財団法人 鉄鋼業環境保全技術開発基金 環境研究助成・成果報告書 (第21回・平成12年度) (2002)
- 8) 吉留俊史等、鹿児島大学工学部研究報告、45, 57-60 (2003)
- 9) 吉留俊史等、鹿児島大学工学部研究報告、46, (2004)
- 10) M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9914 (1991)
- 11) T. Yoshidome, T. Inoue, S. Kamata, *Chem. Lett.*, No. 6, pp. 533-534 (1997)
- 12) T. Yoshidome, et al., *Anal. Sci.*, **13** suppl., pp.351-354(1997)