

# ツリウムドープフッ化物ガラスからの アップコンバージョン光を応用する光触媒反応 研究用システムの検討とモデル実験

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

## CONSTRUCTION OF RESEARCH SYSTEMS FOR PHOTOCATALYST REACTION BY APPLYING UPCONVERSION LIGHT FROM THULIUM DOPED FLUORIDE GLASS AND MODEL EXPERIMENTS

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. Incidence red light can make possible photocatalyst reactions by using these Tm-doped fluoride glasses. The research systems for the photocatalyst reaction experiments were constructed followed by their discussion of some experimental factors, and model experiments were carried out with them. About 5 - 7% decreases were observed in quantity of the model substances taken up after 1 - 3 hours irradiations. Photocatalyst reactions were demonstrated with the incidence red light by using Tm-doped fluoride glass.

**Keywords:** upconversion, fluoride glass, photocatalyst

### 1. 緒言

光触媒は  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_2$  などの大気汚染物質の分解処理に有用である<sup>1)</sup>。なかでも二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  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<sup>2)</sup>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<sup>2)</sup>。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<sup>2)</sup>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の基礎的検討を行ってきた<sup>3-7)</sup>。希土

2004 年 8 月 31 日受理

\* 応用化学工学科

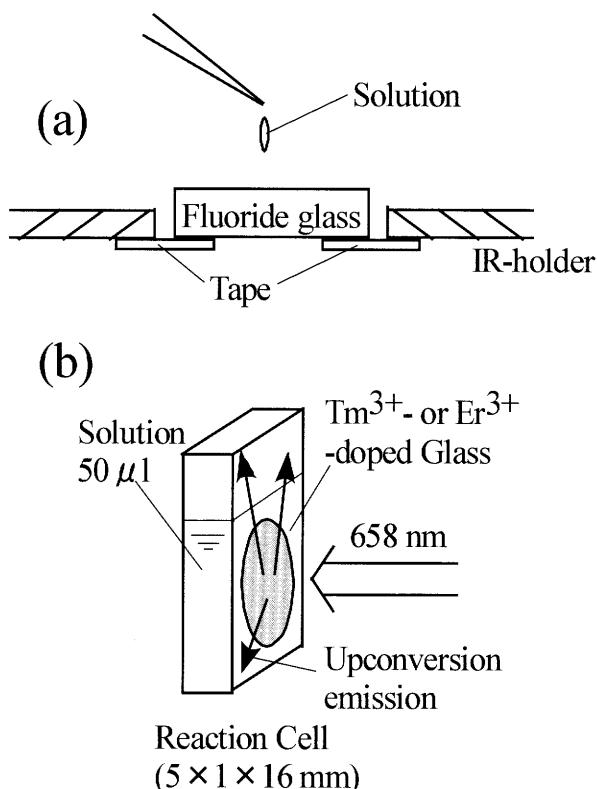


図-1 光触媒反応進行を評価するための装置・測定系の主要部. 表面塗布形態(a)と溶液分散形態(b).

類元素ドープフッ化物ガラスを光触媒用光源として応用する立場から、発光特性の諸改善を検討した<sup>8)</sup>。特にアップコンバージョン光の増強を目的として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<sup>9)</sup>。

本報告では、赤色光で実際に光触媒反応を実証し、更に入射光エネルギー等を加味した最終的反應効率等を求める準備として、評価実験に適した光触媒反応・装置・測定系を検討し構築した。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。

## 2. 実験装置と方法

Tm をドープしたフッ化亜鉛  $\text{ZnF}_2$  を主成分とするフッ化物ガラスを既報<sup>2)</sup>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)および 100 W キセノンランプを使用した。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。光触媒には  $\text{TiO}_2$  (テイカ、粒径

30 nm 等)を使用した。その他光触媒反応の具体的実験法は、反応・装置・測定系の検討構築と併せて次節で述べる。

## 3. 結果と考察

### 3.1 光触媒反応・装置・測定系の検討と構築

光触媒の主な使用形態としては、表面に塗布する、あるいは溶液中に分散させるという 2 つが代表的である。そこで本研究でもこれまでの検討結果<sup>3-7)</sup>に基づき、その両方についてそれぞれ評価実験に適した光触媒反応・装置・測定系を検討し構築した。

まず、表面塗布形態での反応・装置・測定系として、以下の点がポイントとなる：

- 1) 空气中で安定で、アップコンバージョン 360 nm 光で光分解はされないが光触媒反応は容易に起こすモデル物質の選定、
- 2) 表面塗布状態での反応進行を定量的に調べられる測定法の選定、
- 3) 光触媒とモデル物質を塗布する基板および塗布条件の決定。

これらの視点で検討した結果、モデル物質としてエオシン、検出法として定量性に優れた赤外吸収分光 (IR) 法、塗布基板として Tm ドープフッ化物ガラス自体を用いることにした。フッ化物ガラスは赤外域で透明なため IR 法に使用でき、もちろん発光体であるため両面に塗布すれば発光を最も効率よく利用できる (図 1 (a))。塗布条件である  $\text{TiO}_2$  とエオシンの混合比や塗布量は、 $\text{TiO}_2$  粒子の基板上での層数、エオシン分子の  $\text{TiO}_2$  粒子上での層数を計算して求め、それぞれ単一層となる条件を基準に実験的に決定した。具体的な実験法は以下の通りである。すなわち、エオシンと  $\text{TiO}_2$  のメタノール溶液を 0.45%Tm ドープフッ化物ガラスの両面に滴下し、658 nm 光を 180 min 照射した。IR 測定においては、照射点周りに  $\phi 3$  mm の円形穴を開けたマスクを光路に挿入し、反応進行を効率よく検出できるようにした。光源の選択等これ以外の反応・装置・測定系の要素については既に検討報告したので省略する<sup>3-7)</sup>。

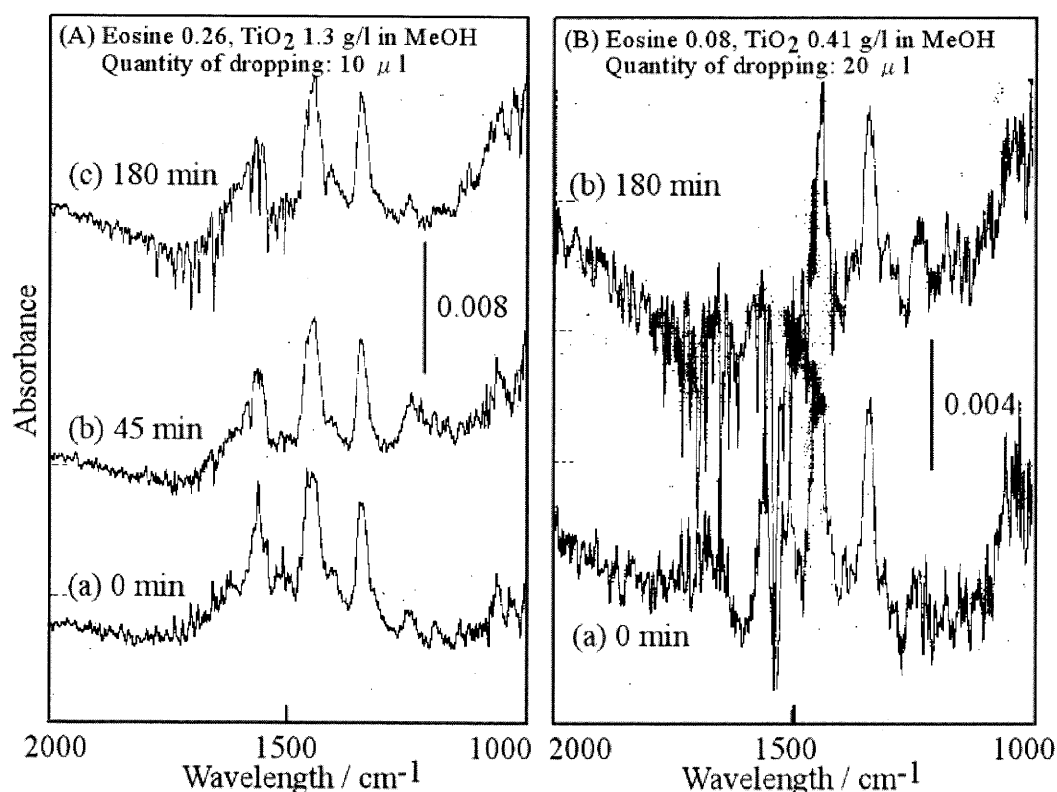


図-2 表面塗布形態でのエオシンの IR スペクトル. アップコンバージョン光照射による変化.

一方、溶液分散形態での反応・装置・測定系として、以下の点がポイントとなる：

- 1) 360 nm 光で光分解はされないが光触媒反応を容易に起こすモデル物質の選定、
- 2) 光触媒反応進行を定量的に調べられる測定法の選定、
- 3) 光触媒反応に用いるセルの設計および反応溶液の濃度等の決定。

これらの視点で検討した結果、物質として *p*-ニトロ安息香酸 (PNBA)、測定法として紫外可視吸収 (UV) 分光法、反応セルは以下のような指針に基づき図 1 (b) のような仕様とした：

- 1) 照射点から等方的に発光するアップコンバージョン発光を効率良く利用できること、
- 2) 弱いアップコンバージョン発光を効率良く利用できること。

反応溶液中の各濃度は、アップコンバージョン光が弱いことを念頭におき、TiO<sub>2</sub> 粒子がセル内に均一に分散したとき効率良く受光でき、更に PNBA 分子が過不足なく TiO<sub>2</sub> 粒子と反応できることを考慮

して実験的に決定した。具体的な実験法は以下の通りである。すなわち、30 ppm PNBA と 0.375 g/l TiO<sub>2</sub> 混合水溶液から 50 μl を反応セルに取り、反応セル表面に Tm ドープフッ化物ガラスを貼りつけて、658 nm 光を照射した。照射前および 60 min 照射後で PNBA 濃度を UV 法で次のよう測定した。溶液から 20 μl を試験管にとり、それに蒸留水 3 ml を加え、遠心分離した後、上澄み液 2 ml の UV スペクトルを測定した。一時間照射後も同様に測定した。TiO<sub>2</sub> の沈降を防ぐため、10 分毎に超音波振動器で攪拌した。

### 3.2 表面塗布形態での光触媒反応の結果

658 nm 光照射前と 180 min 照射後に測定したエオシンの IR スペクトルを図 2 に示す。(A) は溶液中のエオシンと TiO<sub>2</sub> 濃度がそれぞれ 0.26、1.3 g/l、滴下量 10 μl、マスクなしの場合、(B) はエオシンと TiO<sub>2</sub> 濃度がそれぞれ 0.080、0.41 g/l、滴下量 20 μl、φ 3 mm マスクありの場合である。(A) では光照射後もエオシンの吸収ピークに減少は観られなかつ

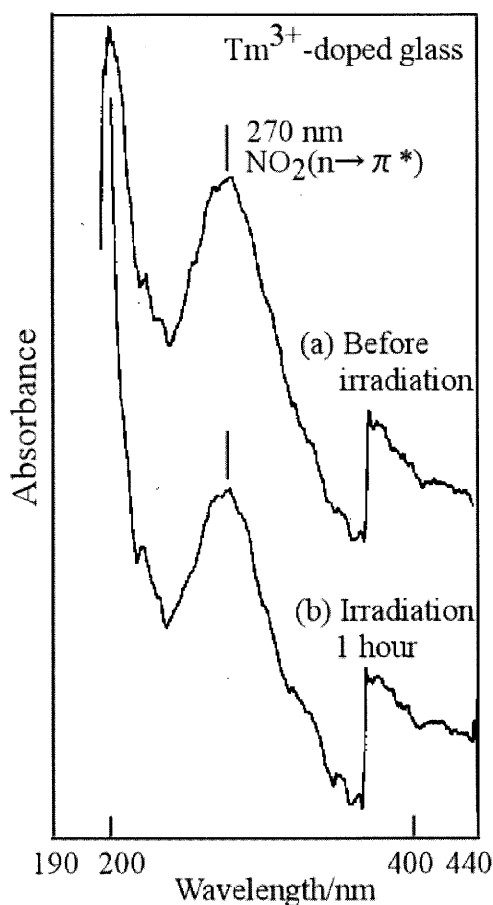


図-3 溶液分散形態でのPNBAのUVスペクトル. アップコンバージョン光照射による変化.

た。これは各濃度が高かったためと考えられる。しかし(B)では、 $1350\text{ cm}^{-1}$ バンド強度が約7%減少した。 $1450\text{ cm}^{-1}$ バンドは約3%の減少と $1350\text{ cm}^{-1}$ の場合より減少率が小さかったが、これは水のバンドが重畳しているためと考えられる。これより表面塗布形態で、658 nm 赤色光を用いた360 nm アップコンバージョン光による光触媒反応が実証された。今後はより高精度に反応進行を調べる予定である。

### 3.2 溶液分散形態での光触媒反応の結果

モデル物質として選択したPNBAは水溶液で270 nm にニトロ基の  $n \rightarrow \pi^*$  吸収が観られる。Tmドープフッ化物ガラスからのアップコンバージョン発光により  $\text{TiO}_2$  を活性化させ光触媒反応を試みた(図3)。(a)が溶液作成直後で、(b)が照射60 min

後であり、照射により270 nm ピークは約13%減少した。これと比較するため空実験を行った。まず658 nm 光のみの照射、つまりアップコンバージョン光が出射しない場合では17%増加した。超音洗浄による溶媒の蒸発が主な原因と考えられる。 $\text{TiO}_2$  を入れなかった場合、約8%減少した。360 nm 光によりPNBAの分解が起こると考えられる。光源にXeランプ360 nm 光を用いて比較実験を行った結果約14%減少した。アップコンバージョン光の場合と大きな差がなかったのは、試作した反応セルが放射状のアップコンバージョン光を効率良く利用できるためと考えられる。以上より658 nm 光を用いたアップコンバージョン360 nm 光による光触媒反応で約5%(=13-8%)のPNBAが分解されたことがわかった。溶液分散形態で、658 nm 赤色光を用いた360 nm アップコンバージョン光による光触媒反応が実証された。つまり658 nm 赤色光を用いて結果的に光触媒分解反応を起こしたことになる。今後は入射光エネルギーを加味した最終的反応効率等を求める予定である。

## 4. 結言

本研究では、評価実験に適した光触媒反応・装置・測定系を検討構築し、実際にそれを用いて光触媒反応を試みた。表面塗布形態の場合、エオシンで約7%、溶液分散形態の場合PNBAで約5%の光触媒反応を実現できた。つまり658 nm 赤色光を用いて結果的に光触媒分解反応を起こしたことになる。今後はより高精度かつ定量的に反応進行を調べ、入射光エネルギーを加味した最終的反応効率等まで求める予定である。

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。またテイカ株式会社様には  $\text{TiO}_2$  のご提供を頂きました。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)