

# 光触媒用光源への応用のための 希土類イオンドーピングフッ化物ガラスの発光特性

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

OPTICAL CHARACTERISTICS OF RARE-EARTH-ION-DOPED FLUORIDE  
GLASS TO APPLY IT TO LIGHT SOURS FOR PHOTOCATALYST

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

Fluoride glass containing rare earth ion radiates ultraviolet light after the absorption of red light through the upconversion mechanism. The rare-earth-ion-doped fluoride glasses were studied on the developments of their optical characteristics to apply them to the light sources for photocatalyst. Mixing several rare earth ions suggested the possibility of enhancement of the upconversion emission. 350-nm light was detected from the  $Tm^{3+}$ -doped fluoride glass by means of simultaneous irradiation of both 658 nm and 480 nm lights. The evaporated Ag film on the fluoride glass slightly affected the upconversion emission.

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

## 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<sup>1)</sup>。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<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>。例えばツリウムイオン

( $Tm^{3+}$ )をドーピング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イオンをドーピング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を検討してきた<sup>3-7)</sup>。

本報告では、希土類イオンをドーピングした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、発光特性の改善を検討したので、その結果について述べる。

## 2. 実験装置と方法

2003 年 8 月 31 日受理

\* 応用化学工学科

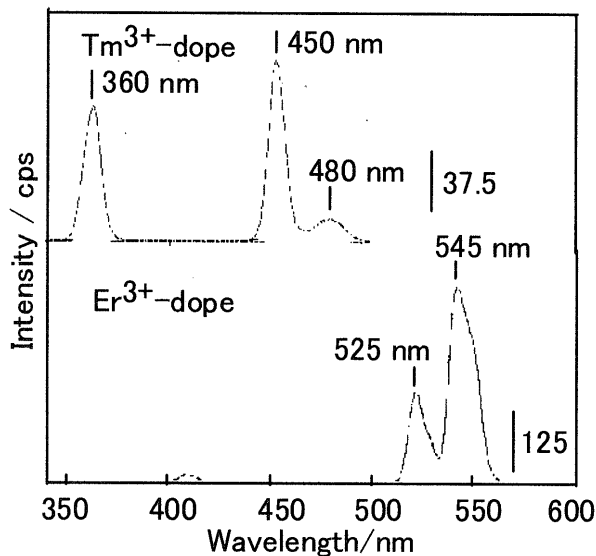


図-1  $Tm^{3+}$ あるいは $Er^{3+}$ を0.6%ドープしたフッ化物ガラスの発光スペクトル。励起は半導体レーザー658 nm 光。

$Tm$ 、エルビウム( $Er$ )、およびホルミウム( $Ho$ )をドープしたフッ化亜鉛  $ZnF_2$  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。ガラス表面への銀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 アップコンバージョン発光スペクトル

$Tm^{3+}$ あるいは $Er^{3+}$ を0.6%ドープしたフッ化物ガラスに半導体レーザー658 nm 光を照射して発光スペクトルを測定した(図1)。入射光658 nm よりも短波長の360、450および480 nm (以上 $Tm^{3+}$ ドープ)、525および545 nm (以上 $Er^{3+}$ ドープ)に発光が見られた。スペクトルは既報<sup>2)</sup>とほぼ同じであった。したがって観測された発光はアップコンバージョン発光であり、目的とするガラスが合成できたことがわかった。

#### 3.2 複数の希土類イオンを混合ドープしたガラスの発光スペクトル

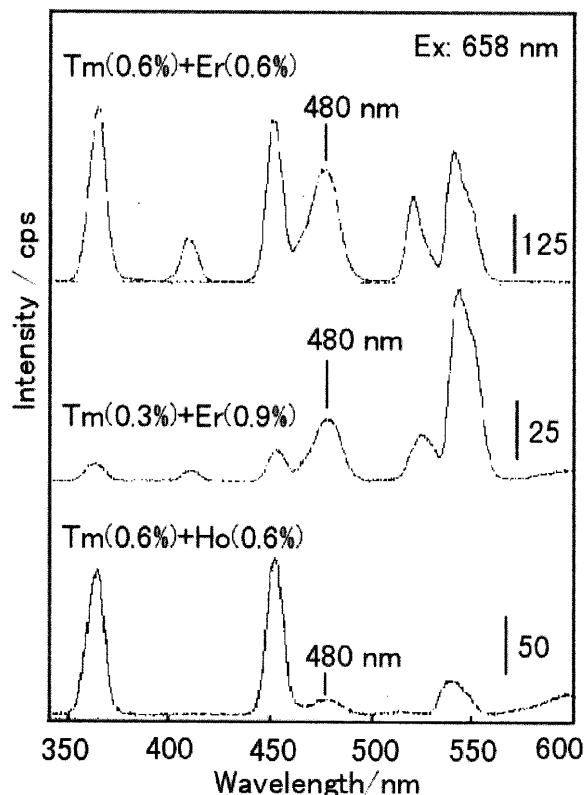


図-2  $Tm^{3+}(0.6\%)$ と $Er^{3+}(0.6\%)$ 、 $Tm^{3+}(0.3\%)$ と $Er^{3+}(0.9\%)$ 、 $Tm^{3+}(0.6\%)$ と $Ho^{3+}(0.6\%)$ をドープしたガラスの発光スペクトル。

$Tm^{3+}(0.6\%)$ と $Er^{3+}(0.6\%)$ をドープしたガラス、 $Tm^{3+}(0.3\%)$ と $Er^{3+}(0.9\%)$ をドープしたガラス、および $Tm^{3+}(0.6\%)$ と $Ho^{3+}(0.6\%)$ をドープしたガラスをそれぞれ合成しその発光スペクトルを測定した(図2)。 $Tm^{3+}$ と $Er^{3+}$ を等量で混合ドープした場合、360と450 nm 光に対する480 nm 光の相対的強度が $Tm^{3+}$ ドープ(図1)に比べて増大した。 $Tm^{3+}$ と $Er^{3+}$ の混合を0.3対0.9%に変えたところ、480 nm 光の相対的強度は更に増大した。また、 $Er^{3+}$ の代わりに $Ho^{3+}$ をドープすると480 nm 光の相対的な増大は見られなかった。そこでこの480 nm 光の増大について以下の実験を行った。

まず480 nm 光の増大に $Er^{3+}$ の発光(525, 545 nm)および $Tm^{3+}$ の蛍光(800 nm)が関与しているか調べた。 $Tm^{3+}$ ドープガラスに半導体レーザー(658 nm)を照射しながら、480 nm でモニターしてXe ランプを用いて励起スペクトルを測定した。その結果525, 545 nm および800 nm にピークは見られなかった。次にこ

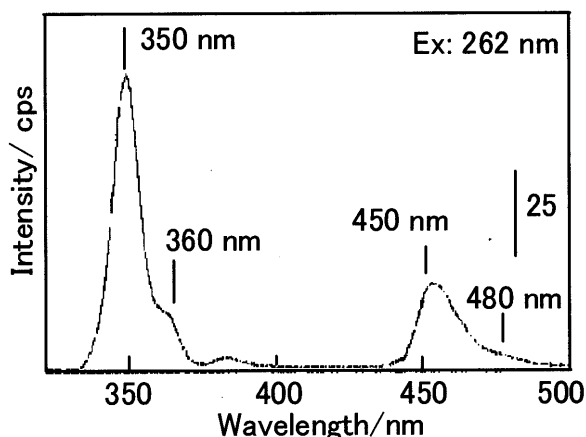


図-3 Tm<sup>3+</sup>ドープガラスの蛍光スペクトル. 励起は 262 nm.

の強い 480 nm 光が Tm<sup>3+</sup>の発光(360, 450 nm)による Er<sup>3+</sup>の蛍光かどうかを調べた。Xe ランプを用いて 480 nm モニターで Er<sup>3+</sup>ドープガラスの励起スペクトルを測定した。その結果 360、450 nm にピークは見られなかった。いずれにおいても 480 nm 光の増大は見られないことから、上記の光が関与した現象ではないことがわかる。したがってこれは Er<sup>3+</sup>から Tm<sup>3+</sup>へのエネルギー移動によるものと考えられる。酸化物ガラスにおいて同様な現象が観測されており、エネルギー移動として説明されている<sup>8)</sup>。

Tm<sup>3+</sup>と Er<sup>3+</sup>の混合ドープでは増大するのは 480 nm 光であるが、このエネルギー移動を利用して紫外光が増大するように設計し、光触媒へ応用することが期待される。

### 3.3 二波長励起による発光の短波長化と高強度化

図 3 に Tm<sup>3+</sup>ドープガラスに 262 nm 光を照射して測定した蛍光スペクトルを示す。350、360、450 および 480 nm に発光が見られた。350 nm 光は、アップコンバージョンでも見られる 360 nm 光に比べはるかに強い。この 350 nm 光がアップコンバージョンで得られれば光触媒への応用上都合がよい。

350 nm 光が 658 nm と青色光の二波長励起で出射しないかを調べた。Tm<sup>3+</sup>ドープガラスに 658 nm 光を照射しながら 350 nm モニターで Xe ランプを用いて励起スペクトルを測定した(図 4)。658 nm 光を同時照射した場合(下)をしない場合(上)と比較すると 480 nm が大きいことがわかる。これは、658 nm

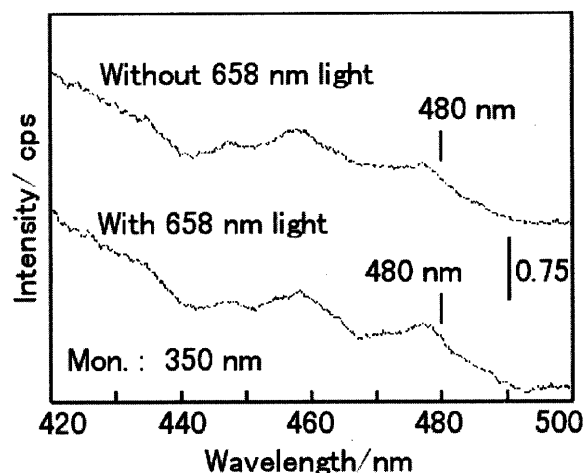


図-4 Tm<sup>3+</sup>ドープガラスに 658 nm 光を照射しながら 350 nm モニターで測定した励起スペクトル。

光と 480 nm 光の同時照射で 350 nm にアップコンバージョン光が出射する可能性を示している。しかし Xe ランプの光強度が弱いいためか発光が弱く、今後確認実験を行う必要がある。

### 3.4 Ag 微粒子による増強効果

光が照射された Ag 微粒子近傍に生成する強い光電場<sup>9,10)</sup>を利用して、アップコンバージョン発光の増大およびしきい値の低下を試みた。フッ化物ガラス表面に Ag を 8.4 nm 蒸着し、その発光スペクトルを半導体レーザーの駆動電流を変えて測定した。発光強度の駆動電流依存性を 360 と 450 nm 発光についてそれぞれプロットした(図 5)。蒸着 Ag のあるなしで、450 nm 光では顕著な差は見られなかったものの、360 nm 光では Ag 蒸着すると傾きが大きくなり、Ag 微粒子の効果が示唆された。また低駆動電流 40 mA ではいずれの場合も発光は観測されず、発光の低しきい値化は確認できなかった。作成したガラスの厚さ(約 500 μm)に比べて蒸着 Ag による増強領域が薄すぎるためと考えられる。現在実験手法を検討している。

## 4. 結言

本研究では、光触媒への太陽光の有効利用と反応効率向上という目標のもと、それに応用する希土類

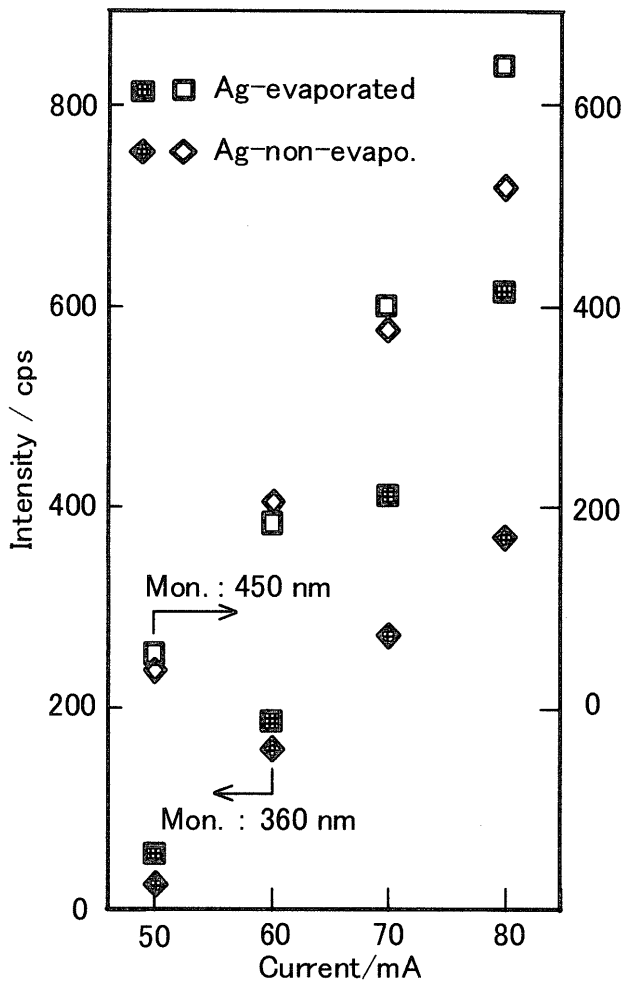


図-5 Ag を蒸着したフッ化物ガラスとしないガラスにおける発光強度のレーザー駆動電流依存性。

イオンドープフッ化物ガラスの光学特性の改善の試みについて報告した。Tm<sup>3+</sup>とEr<sup>3+</sup>の混合ドープにより480 nm光がエネルギー移動によって増大されたことから、希土類イオンを混合ドープすることで紫外域のアップコンバージョン光が増大される可能性が示された。また、658 nm光と480 nm光との二波長同時照射で350 nmにアップコンバージョン光が射出する可能性が示唆された。更に、Ag微粒子を用いることで発光が増大されることが示唆された。

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。

### 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) 鈴木和雄、曾我直弘、田部勢津久、花田禎一、粉体および粉末冶金、**42** (1), 67-71 (1995)
- 9) M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9914 (1991)
- 10) T. Yoshidome, T. Inoue, S. Kamata, *Chem. Lett.*, No. 6, pp. 533-534 (1997)