

ルチル型酸化チタン焼結体の赤外発光に関する研究

Infrared Luminescence of Rutile-type Titanium Dioxide in Various Shapes

中里桂輔¹⁾

指導教員 黒木雄一郎¹⁾, 坂口雅人²⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 電子セラミック研究室

2) 岐阜大学 工学部 機械工学科

キーワード：酸化チタン, 焼結体, 赤外発光

1. 緒言

酸化チタンは温度や圧力に応じて変化するルチル、アナターゼ、ブルッカイトの 3 種類の結晶構造が知られ、白色顔料や光触媒など幅広く産業展開されてきた。さらに近年、クロムを添加したルチル型酸化チタンは赤外発光(波長 830nm)を示し、セキュリティインクや波長変換材料などに応用される発光材料としての機能を持つことが報告された[1]。私の所属する研究室では無添加のルチル型酸化チタンでも粉末赤外発光を示すことを実験的に確認した[2]。これにより得られた赤外発光は添加したクロムではなくルチル型酸化チタンが持つ真性欠陥によるものであることが示唆され、環境負荷の大きいクロムを用いない発光材料開発が可能となった。粉末試料は、塗布に有利かつ高品質な一方、電気的特性の測定を筆頭にルチル型酸化チタンを発光材料として評価するための測定に不利である。そこで著者は粉末以外で赤外発光を示すルチル型酸化チタンの試料形状を模索してきた。これまでの実験では薄膜に注目していたが、スパッタ薄膜は赤外発光を示さなかった。赤外発光強度へ寄与するパラメータとしては、試料体積およびその密度が重要だと考えられる。

本報告では試料の密度に注目し、ルチル型酸化チタンの焼結体について赤外発光強度を向上するための検討を行う。

2. 実験方法

純度 99.99%の酸化チタン粉末(高純度化学研究所)を 2.00g 秤量し、一軸成型によって 20mm の圧粉体を成形した。成型はプレス機によって行い、成型圧力は 20 および 50MPa とした。成形した圧粉体を電気管状炉にて焼結した。焼結条件は目標温度を 700 から 1100°C、昇温速度を 4°C/min、目標温度での保持時間を 2h とした。完成した焼結体の質量と寸法からかさ密度を求め、理論値から相対密度を算出した。また、X 線回折測定(以下、XRD)を行い結晶相を確認した。励起源を He-Cd レーザー(波長 325nm)とするフォトルミネッセンス(以下、PL)測定によって発光スペクトルの積分強度と相対密度との相関を評価した。

3. 結果

図 1 に本実験で作製した焼結体の外観を示す。成型圧力は圧粉体の厚さに影響を及ぼし、焼結後も同様の傾向を維持した。焼結温度の上昇によって焼結体が収縮し、温度が最も低い 700°C と比べ、1100°C の試料は直径が約 14% 収縮した。表 1 に焼結体の成型圧力と焼結温度による相対密度の変化を示す。焼結体の相対密度は成型圧力と焼結温度の増加とともに増大し、その値は 51.4 から 82.9% であった。また、1000°C から 1100°C へ上昇させた場合に最も顕著に密度が増加した。図 2 に焼結体の X 線回折プロファイルを示す。本実験ではルチ

ルが 90%以上の原料粉末を使用したため、すべての試料からルチル相が検出された。また、800℃以下の試料ではアナターゼ相が残存していたが 900℃以上ではルチル単相となった。図 3 に焼結体と、1100℃で熱処理を施した粉末の PL スペクトルを示す。900℃20MPa の試料は赤外発光とは別に、アナターゼ型による青色発光(波長 515nm)を示した。XRD ではアナターゼ相を検出できなかったことから、PL は XRD よりも高い感度でアナターゼ型酸化チタンを検知することができた。ルチル単相となった 1000℃以上においては、焼結温度と成型圧力が高い条件の試料がより強い赤外発光を示した。また、1100℃50MPa の試料はこれまでの粉末試料と比べ、約 2 倍のピーク高さとなった。試料の厚さにもみ変化が生まれた圧力の増加によっても発光強度が向上していることから、密度による直接の影響があると考えられる。また、最も強い赤外発光を示した 1100℃50MPa の赤外発光スペクトルからは 800nm 以上の波長で、他の試料と比較して明瞭な微細構造が確認できた。

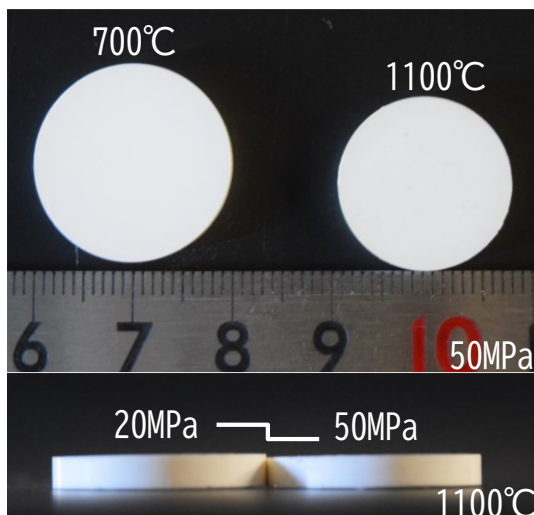


図 1. 酸化チタン焼結体の外観

表 1. 酸化チタン焼結体の相対密度

Relative density [%]		Sintering temperature [°C]				
		700	800	900	1000	1100
Molding pressure [MPa]	20	51.4	55.1	57.6	62.7	77.4
	50	55.7	58.0	61.6	68.3	82.9

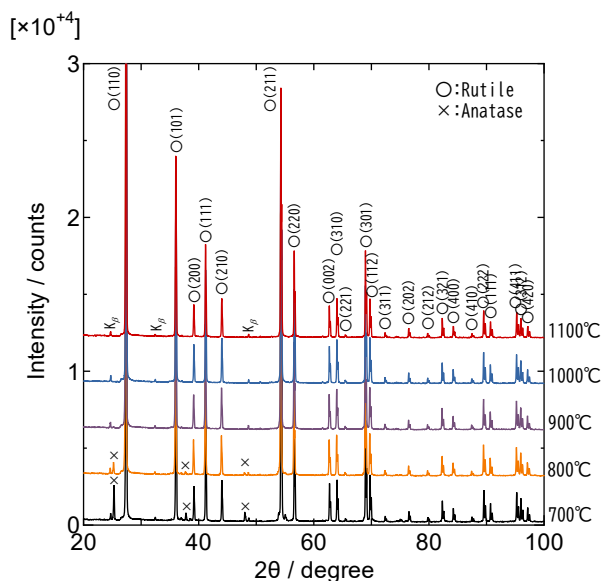


図 2. 焼結体の X 線回折プロファイル

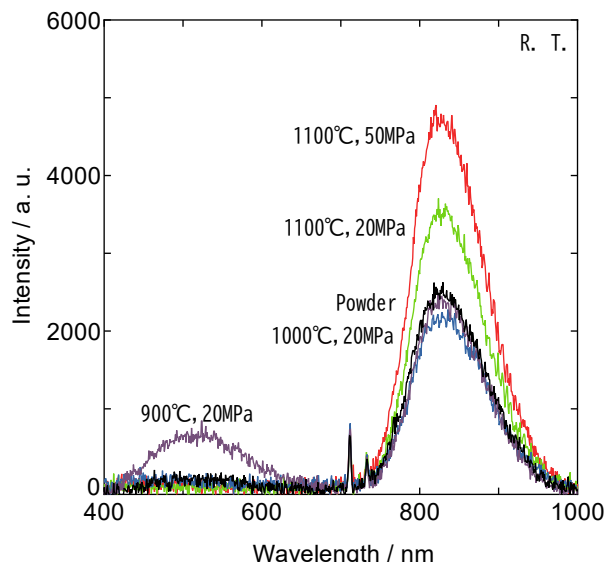


図 3. 焼結体と粉末の PL スペクトル

5. 結言

本稿では、ルチル型酸化チタンの焼結体を作製し、密度と発光強度の相関を確認した。焼結体の密度を増加させることで粉末試料を上回る赤外発光強度を得ることができた。

6. 文献

[1]特開 2010-53213, “蛍光発光材料及びその製造方法”, 株式会社信光社(2010)
 [2]Y. Kuroki and M. Sawa, PACRIM13 (2019) 28-P-S28-15