

クロム添加酸化チタンの発光特性に及ぼす還元雰囲気の影響

Effect of Heat Treatment Atmosphere
on Luminescence Properties of Chromium-Doped Titanium Dioxide

臼井 啓裕¹⁾

指導教員：黒木 雄一郎¹⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科 電子セラミック研究室

クロム添加酸化チタンの熱処理時における雰囲気条件が及ぼす赤外発光への影響を調査した。600°Cで還元雰囲気熱処理を行った試料の赤外発光特性を測定した結果、酸化チタンの赤外発光強度が今回実験をした中で最も高くなることがわかった。

キーワード：酸化チタン、クロム、赤外発光

1. 緒言

酸化チタン(TiO_2)は、温度や圧力に応じて、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの三種類の結晶構造が知られている。ルチル型とアナターゼ型は古くから白色顔料として利用されてきた。また、本多・藤嶋効果[1]が発見されてからは、アナターゼ型酸化チタンの高い光触媒特性が注目され、建築用外装や自動車・浴室におけるコーティング等に幅広く産業展開されている。株式会社信光社の特許において、酸化チタンにクロムを添加することにより赤外発光が得られることが報告された[2]。ところで、シリコン系太陽電池は再生可能エネルギーとして注目されている。しかし、シリコン系太陽電池は太陽光スペクトルとシリコンの光吸収波長が一致しないため、変換効率が制限されることがわかっている。そこで、酸化チタンの赤外発光によってシリコン系太陽電池の変換効率の向上が可能ではないかと考えた。著者が所属する研究室では、チタンとクロムを金属元素比 $\text{Ti}:\text{Cr} = 99.925:0.075$ で混合し、1100°C、2時間で熱処理を行った粉末から近赤外発光が得られることを報告し、この発光が酸素空孔によって生成される自己束縛励起子が関係する可能性を報告してきた。本研究では、クロム添加酸化チタンの熱処理時における雰囲気条件が及ぼす赤外発光への影響を調査することを目的とする。

2. 方法

酸化チタンと硝酸クロム(Ⅲ)九水和物を金属元素比が $99.925:0.075$ となるように秤量した。酸化チタンに硝酸クロム水溶液を加え、2時間の湿式混合を行った。乾燥後、得られた混合粉を電気管状炉を用いて1100°Cで2時間、空气中で熱処理した【条件1】。この試料に更に還元雰囲気下で熱処理を施した。この時の雰囲気はアルゴン・水素混合ガス(水素3%)、流量は200ml/minとした【条件2】。【条件1】で作成した試料を6等分し、500°C~1100°Cまで100°C毎に温度を変え、それぞれ2時間熱処理した。X線回折装置(XRD)を用いて得られた試料の結晶相の同定を行った。また、フォトルミネッセンス(PL)測定装置を使用し赤外発光特性を測定した。

3. 結果

試料の色の変化を図1に示す。熱処理前はわずかに緑がかった白色だったが、空气中での熱処理後は試料が茶色に変化した。また、還元雰囲気熱処理を行うと500~1000°Cまでは黄色に変化した。還元雰囲気熱処理を1100°Cで行うと試料はねずみ色に変化した。還元雰囲気熱処理を600°Cで行って1カ月経過すると、試料の色が黄色からクリーム色に変化した。



図1 熱処理による試料の変化

結晶相の同定を行った結果を図2に示す。熱処理を行う前はルチル型とアナターゼ型の混相であることを確認した。また、熱処理後は、全ての試料の主相がルチル型であることを確認した。試料のPL測定の結果を図3に示す。熱処理前の試料は発光スペクトルの470nm付近にピークが見られた。これはアナターゼによるものと考えられる。一方、熱処理後の試料は830nm付近に強いピークが見られた。また、アルゴン・水素混合ガス中600°Cで熱処理した試料は今回実験した試料の中で最も発光強度が高くなり、空气中で熱処理した試料と比べ約1.67倍の強度を示した。アルゴン・水素混合ガス中1100°Cで処理した試料はねずみ色に変化し、発光強度が著しく低下した。

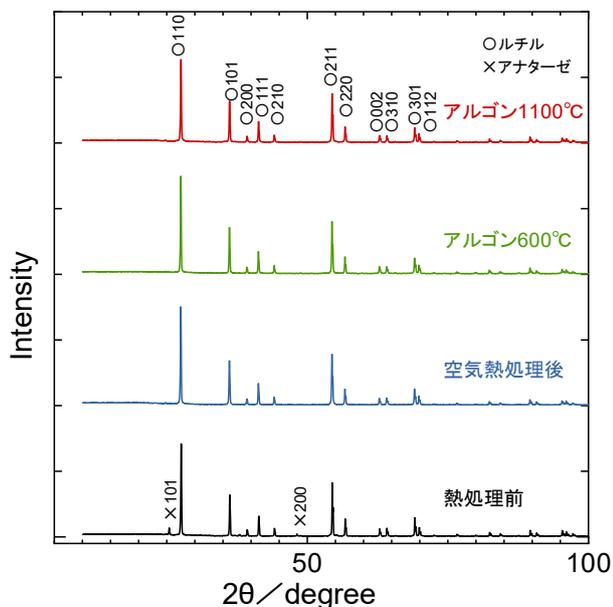


図2 XRDパターン

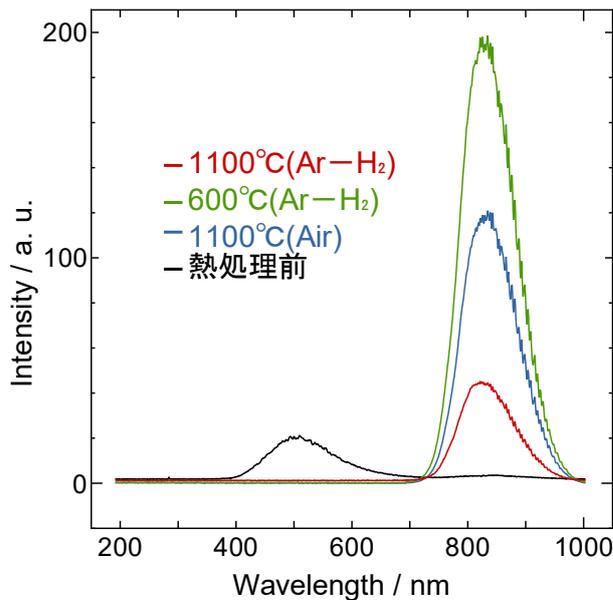


図3 PLスペクトル

4. 結言

試料のPLスペクトルを比較した結果、還元雰囲気熱処理を施した試料は、空气中で処理したものより高い発光強度を示すことがわかった。このことから、還元雰囲気熱処理を行うことで酸素空孔が増加し、酸化チタンの赤外発光の要因と考えられる自己束縛励起子が増加したものと考えられる。しかし、過剰に還元した場合、ねずみ色に変化したことから、試料のエネルギーバンド構造が変化し、赤外発光強度を低下させたものと考えられる。

5. 今後の予定

無添加の酸化チタンでの発光強度増加を目指す。空气中で熱処理を【条件1】で行った後、雰囲気還元を【条件2】で行う。得られた試料についてX線回折及びPLの測定を行い、結晶構造や発光特性について評価し最適条件を探す。

参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37
- [2] 株式会社信光社, “蛍光発光材料およびその製造方法” 特開 2010-53213
- [3] 平田陽一, 谷辰夫, “太陽光スペクトル分布を考慮した太陽電池モジュールの出力評価” 電学論 D, 113 (1993) 1027