

無添加酸化チタン粉末の熱処理温度と赤外線発光強度の関係

Relationship between heat treatment temperature and infrared emission intensity of additive-free titanium oxide powder

澤 蒔音¹⁾,

指導教員 黒木 雄一郎¹⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科生産システム工学専攻 電子セラミック研究室

キーワード：酸化チタン・熱処理・赤外発光

1. はじめに

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。工業分野ではほとんど利用されていないブルッカイト型構造の酸化チタンと比較して、ルチルとアナターゼ型構造のもの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]の発見により、アナターゼ型の酸化チタンが高い光触媒性能を示すことが知られてからは、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。近年、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]。我々のグループでは、これまでに、以上の報告を参考にクロムを 0.01~0.1% 添加した試料を合成し、発光強度を調査した。その結果、0.075%の添加量で最大発光強度を示すことを明らかにした[3]。一方、無添加酸化チタン粉末を熱処理することでも赤外発光が得られた。本研究では、無添加酸化チタンの熱処理条件と赤外発光の関係を調査した。

2. 実験方法

無添加酸化チタン粉末(純度 99.99%)を電気炉中で熱処理した。熱処理条件は、900、1000、1100°Cの各温度について、空気中で2時間とした。X線回折装置(株式会社リガク製,RINT2500)により得られた試料の結晶相を同定した。測定条件は、電圧 40kV、電流 100mA、受光スリット 0.3mm とし

た。ラマン散乱測定により振動解析を行った。光源として波長 532nm の半導体励起固体レーザーを用いた。赤外発光特性をフォトルミネッセンス(PL)測定装置により調査した。励起光として波長 325nm のヘリウム・カドミウム(He-Cd)レーザーを用いた。

3. 結果と考察

図1は酸化チタン粉末の熱処理温度を変化させた場合のXRDパターンを示す。全ての試料がルチル型の結晶構造であることがわかった。また、熱処理を行っていない試料では、微量のアナターゼに起因する回折ピークも確認された。

[$\times 10^4$]

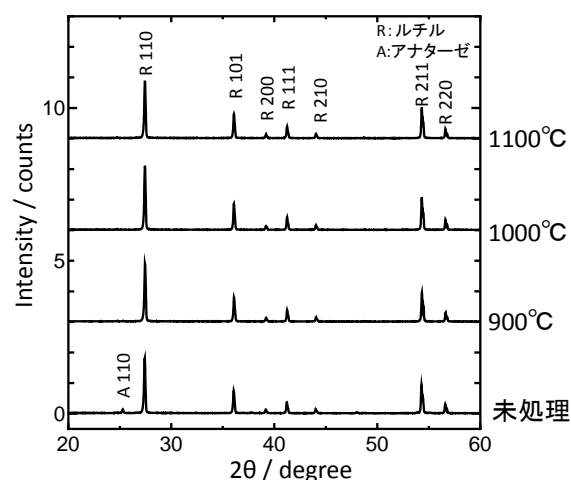


図1 熱処理温度を変化させた場合のXRDパターン

図2に酸化チタン粉末の熱処理温度を変化させた場合のラマンスペクトルを示す。無添加酸化チタンの熱処理を行うことで試料内のアナターゼ型酸化チタンが少なくなり、ほぼルチル型酸化チタンになることがわかった。

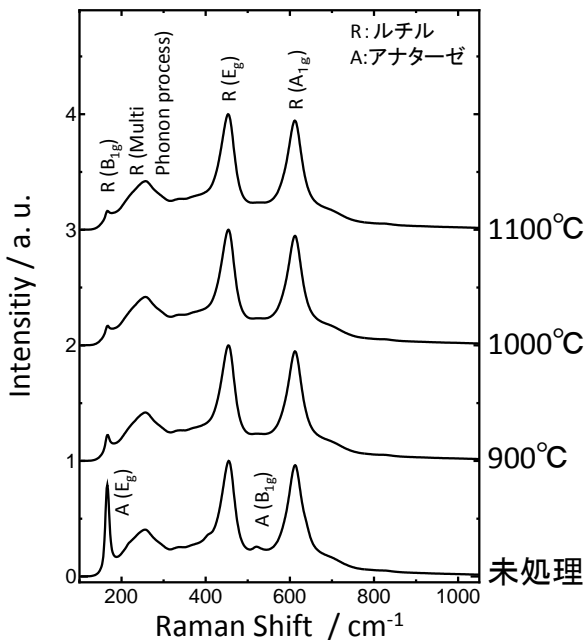


図2 試料のラマンスペクトル

図3に試料の発光スペクトルを示す。未処理のものは500nmにピークを有する発光が見られた。一方、熱処理を行うことで赤外線(820nm)の発光強度が増大することがわかった。

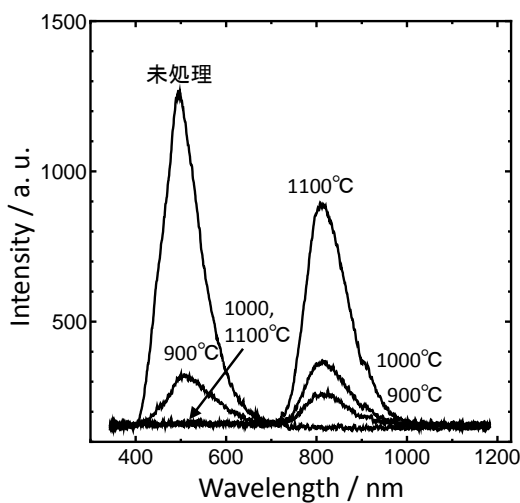


図3 試料の発光スペクトル

クロムを添加して酸化チタンに熱処理を施すと(1)式より酸素空孔が生成するものと考えられる。

また、無添加の場合でも高温での熱処理では(2)式に従って酸素空孔が生成すると考えられる。図4に今回得られた酸化チタンのエネルギーバンド図を示す。紫外線(325nm)を照射すると、価電子帯の電子が励起された後、格子振動によって伝導帯に緩和する。酸素空孔の生成により、禁制帯の中にドナー準位が形成されたと仮定すると、更にその準位まで緩和した後、光子を放出することによって基底準位に戻る。この際820nm(1.51eV)の赤外発光を示したものと考えられる。

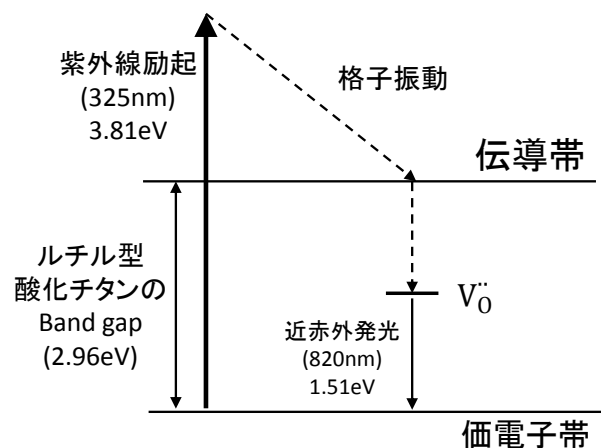
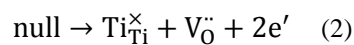
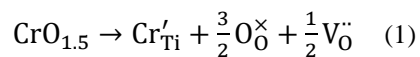


図4 熱処理を行ったルチル型酸化チタンのエネルギーバンド図

4. まとめ

無添加の酸化チタン粉末を熱処理することで赤外発光が得られることがわかった。熱処理により、酸素空孔による欠陥準位が形成されたことで820nmの赤外発光が観測されたものと考えられる。

参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Nature, **238** (1972) 37
- [2] 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)
- [3] 黒木雄一郎・丸山宏人・澤蒔音: “近赤外発光を示すクロム添加酸化チタンのラマン散乱光分析”, 講演予稿集 3M04(2017)