

# アルミニウム添加チタニア粉末における近赤外発光

## Near-infrared Emission of Titanium Oxide Doped with Aluminium

菊池 優宏<sup>1)</sup>

指導教員 黒木 雄一郎<sup>1)</sup>

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

キーワード：酸化チタン・アルミニウム・近赤外発光

### 1. はじめに

チタニア( $TiO_2$ )は、熱処理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チタニアと比較して、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してきた。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効果を示すことが知られてからは、建築用外装や自動車・浴槽におけるコーティング等、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微量に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]。私の所属する研究室ではこれまでに、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、発光特性を調査した。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]。しかしながら、添加したクロムから生成される可能性のある六価クロムは、発がん性があるとされており、必ずしも安全な物質だとは言えない[4]。従ってクロムを使用せず同様の発光特性を示す材料開発を目指している。添加したクロムは、有効イオン半径の観点から三価の状態で  $Ti^{4+}$  席を置換しているものと考えている ( $Ti^{4+}$  : 0.605,  $Cr^{3+}$  : 0.615)。そこで、同じく三価のイオンで有効イオン半径が  $Ti^{4+}$  と近いアルミニウム( $Al^{3+}$  : 0.535)に着目した。本研究では、アルミニウムを添加した酸化チタンを合成し、赤外発光特性を調査することを目的とした。

### 2. 実験方法

#### (1)試料の合成

微量なアルミニウム添加量を詳細に制御するために、水溶液を用いた添加方法を採用した。酸化チタン  $TiO_2$  と硝酸アルミニウム九水和物  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を用い、金属元素比が  $Ti:Al = 100-X:X$  ( $X = 0.075$  および 0.1)となるように秤量した。精製水に硝酸アルミニウム九水和物を溶解し、これをチタン粉末に加え、乳鉢を用いて2時間湿式混合した。乾燥後、得られた混合粉を  $1100^{\circ}C$ 、2時間、空气中で熱処理した。

#### (2)X線回析(XRD)による結晶相の同定

クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの試料について、X線回析(XRD)による結晶相の同定を行った。

#### (3)ラマン散乱分光による振動解析

ラマン散乱測定により、クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの試料について、振動解析を行った。光源として波長  $532nm$  の半導体励起レーザーを用い、光学顕微鏡内のレンズ系を用いて励起光を試料に照射した。ラマン散乱光を焦点距離  $25cm$  の分光器により分光し、スペクトルを得た。

#### (4)赤外発光特性

クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの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) レーザーの紫外線を用いた。 $325nm$  以外の光を除去する目

的で干渉フィルターを設置した。試料からの発光を光ファイバーを介して分光器へと導いた。分光器の前に励起光カットフィルタを用いた。また、装置全体を暗室内に設置した。測定は室温で行った。

### 3. 結果と考察

試料の XRD パターンを図 1 に示す。同定を行った結果、クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの試料がルチル型の結晶構造であることを確認した。アルミニウムの添加量を 0.1%とした場合のラマンスペクトルを図 2 に示す。クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの試料で  $E_g$  (420) 及び  $A_{1g}$  (600) の振動モードが観測され、ルチル型の結晶構造であることがわかった。クロム(0.075%)と、アルミニウム(0.075 および 0.1%)をそれぞれ添加した試料の発光スペクトルを図 3 に示す。クロム及びアルミニウムをそれぞれ添加したチタニアの試料が波長 820nm にピークを有する赤外発光を示すことがわかった。クロムを 0.075% 添加した試料の相対発光強度は 1240 程度であった。一方、アルミニウムを 0.075% 添加した試料は約 40、0.1% 添加したものでは 84.2 程度であった。0.075% 添加した試料より 0.1% 添加したものが強い赤外発光を示したことから、クロムとは異なる添加量の最適値があるものと考えられる。

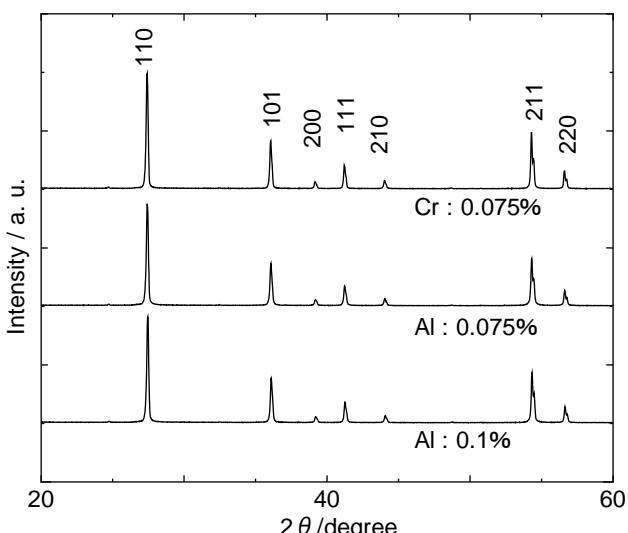


図 1. 試料の XRD パターン

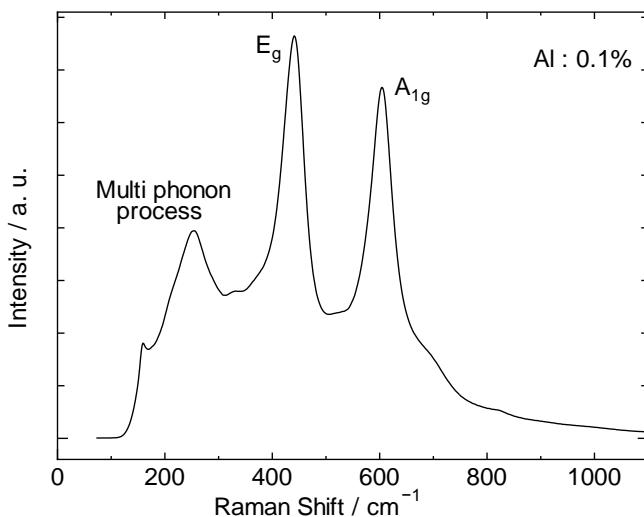


図 2. 試料のラマンスペクトル

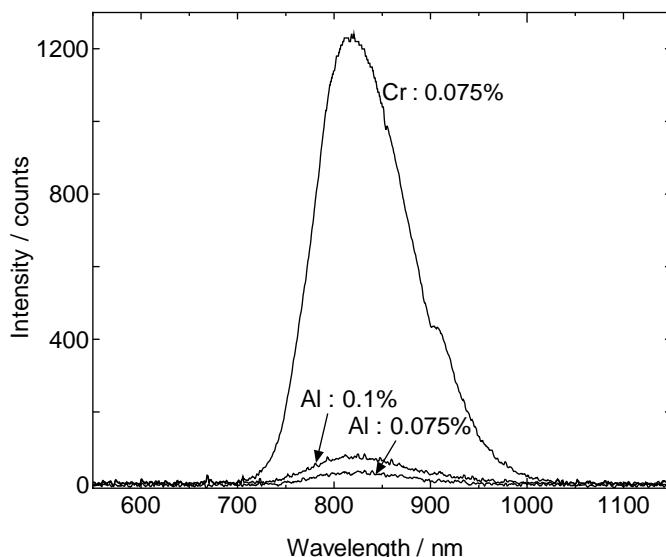


図 3. 試料の発光スペクトル

### 4. 今後の展望

アルミニウムの添加量を更に変化させた試料を合成し、近赤外発光の最適値を調査する。

### 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・澤蒼音：“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”，演予稿集3M04(2017)
- [4] 日本化学物質安全情報センター：“化学物質の発がん性評価とその分類発がん性物質一覧”，日本化学物質安全・情報センター (2007)