

Ti ナノ粒子の XAFS 分析 Analysis of Ti Nano particle by XAFS

山崎紀子¹, 岡伸樹², 福永浩一², 亘紀子¹

Noriko Yamazaki, Nobuki Oka, Kouichi Fukunaga, Noriko Watari

三菱重工業株式会社¹先進技術研究センター,²長崎研究所

¹Advanced Technology Research Center, ²Nagasaki Research&Development Center,

Mitsubishi Heavy Industries, LTD.

フラッシュ蒸発法にて生成した Ti ナノ粒子について、表面酸化状態と粒子性能との相関を明らかにするため、Ti-K 吸収端領域の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析を実施した。得られた XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを解析し、金属成分と酸化成分を定量化、体積比より Ti ナノ粒子の酸化皮膜厚を見積もったところ、性能の優れる粒子は厚さ 1nm 程度の酸化皮膜を有することがわかった。

キーワード： XAFS、XANES、ナノ粒子、チタン

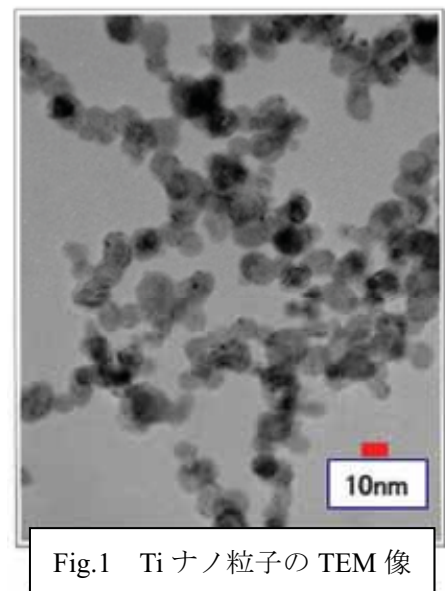
【背景と研究目的】

ナトリウムの化学的活性抑制に金属ナノ粒子の活用を検討、適合するナノ粒子の製造技術開発として、フラッシュ蒸発法による Ti ナノ粒子製造を試み、評価を行ってきた。

(Fig.1)

これまでの実験で、製造方法についてはある一定の手法を見出したものの、一方で、Ti ナノ粒子はナトリウム中で凝集しやすく、これをいかに分散させるかが課題となってきた。

モデル計算検討を行った結果、ナノ粒子表面への酸素の介在が分散に有効であることがわかってきたことから、今回 XAFS 分析を行って、Ti ナノ粒子の酸化状態と性能との相関関係を明らかにし、製造条件にフィードバックしたいと考えた。



【実験】

製造後の酸化処理条件が異なる Ti ナノ粒子、及び標準スペクトル取得用に購入した各種 Ti 粉末 (Ti, TiO, Ti₂O₃, TiO₂) をそれぞれ計算に従って BN 粉末で希釈、錠剤成型しサンプルとした。(なお、Ti ナノ粒子は大気に触れると発火する恐れがあるため、サンプリングから錠剤成型までをグローブボックス内で行い、ポリフィルムで密封した状態で測定に用いた。)

測定は BL14B2 で行った。透過法により Ti-K 吸収端領域の XAFS 計測を実施、得られたスペクトルの XANES 領域について、解析ソフト Athena を用いてパターンフィッティングを行い、Ti ナノ粒子の酸化状態を評価した。^{1,2)}

【結果および考察】

代表例として、3種のTiナノ粒子サンプル(a)ヒーター温度1700°C製造品(b)ヒーター温度1700°C製造後アルコール処理品、(c)ヒーター温度1700°C製造後酸化処理品、及び標準Ti粉末のXANESスペクトルをFig.2に示した。なお、分散性は、両者とも性能を満足するに至らないが(a)より(b)が若干よい。また、抑制効果に関しては、(a)、(b)に比べ(c)が良好であることがわかっている。

標準スペクトルとの比較より、(a)は4965eV付近に金属Ti特有のピークが存在し、Tiナノ粒子が金属的な状態であることが示された。また、(b)が(a)と大差ない波形であることから、エタノール処理による酸化効果は少ないことがわかった。これに対し(c)は4965eV付近のピークが著しく減少してスペクトルの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、酸化処理の効果によってTiナノ粒子の酸化が進んだことが確かめられた。

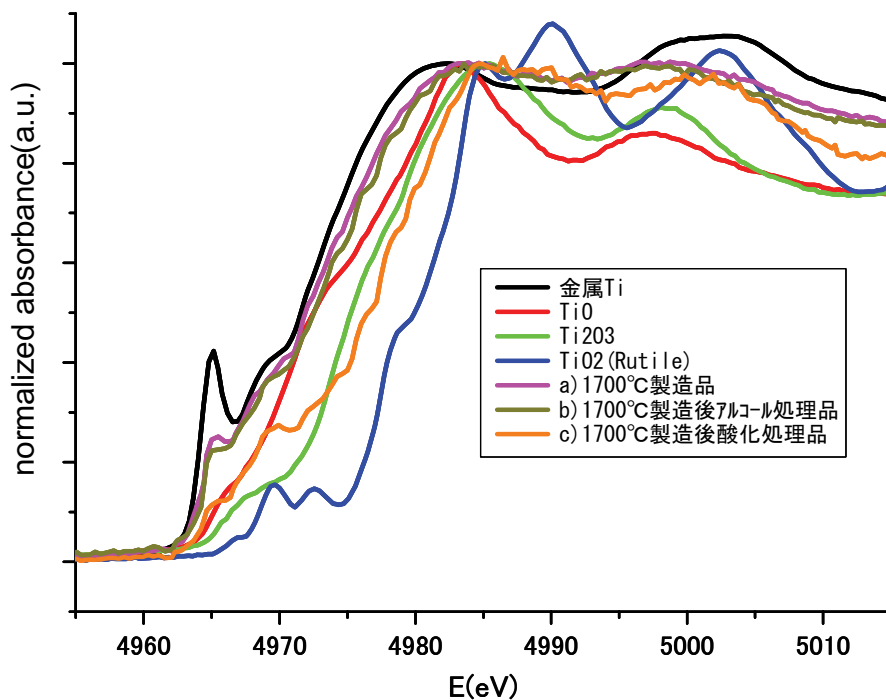


Fig.2 Ti-K 吸収端近傍の XANES スペクトル

次に、これらの XANES スペクトルについて、Ti, TiO, Ti2O3, TiO2 (Rutile) の標準スペクトルを用い解析ソフト Athena でのパターンフィッティングを試み、Fig.3 の結果を得た。

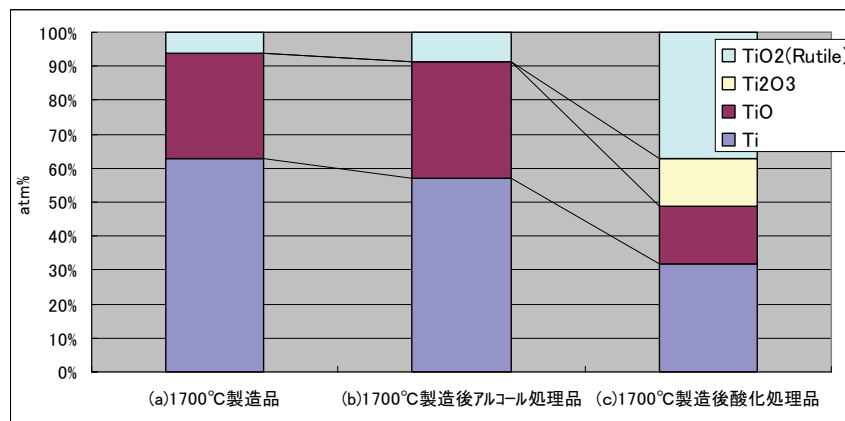


Fig.3 パターンフィッティングによる酸化状態の評価

このうち TiO₂ は導電性があり、ナトリウムの化学的活性に対しては抑制側に働くことから、Ti+TiO₂ を金属成分とみなし、体積比より酸化皮膜の厚みを見積もった。なお、粒子半径は TEM 写真 (Fig.1) より 5nm と仮定、酸化による膨張は考慮しないで計算を行った。

結果を Table1 に示す。

これより、(a)、(b)には酸化皮膜がほとんど存在しないのに対し、(c)には厚さ 1nm 程度の酸化皮膜が存在することがわかった。Ti がナトリウムの活性を抑制するためには Ti-Na 間に電子のやりとりが必要であることから、この 1nm 程度の酸化皮膜の存在が、Ti ナノ粒子が金属的な性質を保ちつつ、反応抑制効果を発現させるために有効に働いているものと考えている。

さらに、製造条件適正化のため、異なる温度条件で製造し(c)と同様の酸化処理を行った Ti ナノ粒子サンプルについて XAFS 測定を実施、酸化皮膜厚さを試算したところ、製造温度によって酸化皮膜厚さが変化する、という結果が得られた。

(Table2) これらについてはまだ分散性・抑制効果に関するデータが揃っていないため、今後確認するとともに相関を明らかにしたい。

【まとめ】

今回の XAFS 分析の結果、粒子表面性状のキャラクタリゼーションの手段が確立し、理論計算で得られた知見を、実験にて確認することが可能となった。今後は、粒子表面の酸素介在による影響を明らかにすべく、分散試験を行い、分散性・抑制効果と粒子性状の相関を明確にしていきたい。

【参考文献】

- 1) Motohiro UO, Kiyotaka ASAKURA, Atsuro YOKOYAMA, Makoto ISHIKAWA, Kazuchika TAMURA, Yasunori TOTSUKA, Tsukasa AKASAKA and Fumio WATARI, Dental Material Journal 26(2):268-273,2007
- 2) Katsutoshi FUKUDA, Izumi NAKAI, Chizuru OISHI, Masaharu NOMURA, Masaru HARADA, Yasuo EBINA, and Takayoshi SASAKI, J.Phys.Chem.B 2004,108,13088-13092

Table1 酸化皮膜厚さの見積もり-1

| 酸化条件 | 酸化皮膜厚さ (nm) |
|---------------------|-------------|
| a)1700°C製造品(未処理) | 0.12 |
| b)1700°C製造後アルコール処理品 | 0.15 |
| c)1700°C製造後酸化処理品 | 1.03 |

Table2 酸化皮膜厚さの見積もり-2

| 製造温度 | 酸化皮膜厚さ (nm) |
|----------|-------------|
| c)1700°C | 1.03 |
| d)1750°C | 1.14 |
| e)1850°C | 1.54 |
| f)1900°C | 1.51 |