

(様式第4号)

実施課題名 XAFS測定による金属チタンナノ粒子の存在の検出
English XAFS study on metallic Ti nanoparticles

著者氏名 山田 鉄兵
English Yamada Teppei

著者所属 九州大学 大学院理学研究院
English Faculty of Science Kyushu University

1. 概要

チタンナノ粒子は安価かつ無害で、多方面への応用が期待されるが、解析が難しかった。我々は1 nm程度のチタンナノ粒子を合成し、BL-11を用いてTiのK-edge付近のXAFS測定を行い、チタンナノ粒子の構造解明を目指した。今回、リファレンスとして使用したルチルおよびアナターゼ型酸化チタン、及び金属チタンのXAFS測定を行い、BL-11により構造解析が可能であることを確認した。一方チタンナノ粒子についてはXANES領域のピークの減少は見られたものの、酸化チタンのものとも金属チタンのものとも異なるパターンが得られた。

(English)

Titanium nanoparticles have attracted much interest because of its low-cost and safety, however few analytic methods are suitable to analyses them. We synthesized the titanium nanoparticles of about one nanometer scale, and executed the XAFS analysis using BL-11 of SAGA synchrotron. XAFS profiles of Rutile, anatase, and metallic titanium were obtained and can be fitted to the reported parameters. However, that of Ti-nanoparticles is not in good agreement with any of them.

2. 背景と研究目的：

チタンは様々な分野で利用されている。例えば、酸化チタンは、無害かつユニークな光励起状態を有するため光触媒、食品添加物、化粧品などに利用されている。また、低原子価の有機金属チタンはオレフィン重合触媒などに利用されるため、活性の高い有機金属チタンが求められている。我々は、低原子価のチタン粒子を安価かつ大量に合成するための反応ルートを研究し、ごく最近、塩化チタン(IV)と還元剤を有機溶媒中で反応させることで低原子価のチタン粒子を安価かつ大量に合成する手法を開発した。この発見を特許出願した(特願2008-304098)。この反応で得られるチタンは、不活性ガス下では黒く、そのため低原子価であることが推測される。さらに、空気中に取り出すと速やかに白くなることから、空気中で酸化チタンが生成し、不活性ガス下では低原子価であることがわ

かっていた。そのため、研究室で粉末X線測定を行った。しかしながら、今回生成したチタン粒子が小さすぎるため、明確なピークを得ることができなかった。生成したチタン粒子のサイズは透過型電子顕微鏡測定を行い、その粒子径は1 nm以下のサイズであることを確認している。我々は、この低原子価のチタンナノ粒子の価数を評価するため、九州シンクロトロン光研究センターのBL-11を用い、XAFS測定を行った。

3. 実験内容：

ビームライン：高エネルギーでのXAFS測定に適したBL11を利用した。

測定法：XAFS (XANESおよびEXAFS)

測定波長：Ti K-edgeを用いるため、2.5Å近辺の波長を用いた。

レイアウト：透過法XAFSの標準的なレイアウトで実験を行った。

サンプル形状等：BN約87mgにチタンナノ粒子粉末約2.5mgを混ぜ、直径約10mmのペレットを成型したのちポリエチレンの袋で真空パックしたものを用いた。BNによる吸収率は約90.2%である。なお、チタンナノ粒子は空気中に放置しておく、急激に酸化されていくため、真空パックまでの操作をすべて嫌気下で行った。その試料のXAFS測定を行った後、故意的に真空パックを開放し、チタンナノ粒子を酸化させ、再びXAFS測定を行った。リファレンスのルチル、アナターゼ型酸化チタン及び、バルクチタンは空気中でサンプル作成を行った。

4. 結果、および、考察：

XAFS スペクトルを解析することで得られた動径構造関数を Fig. 1 に示す。バルクチタンは2.6 Å近辺に、Ti-Ti 結合に由来するピークを観測した。また、ルチル、アナターゼ型酸化チタンの両方において、1.5Å近辺の第一ピークは Ti-O 結合に、2~3Åにある第二、第三ピークは Ti-Ti 結合に由来しており、文献と一致していた。以上のことから、今回の XAFS 実験は、精度の高い測定を行うことができたと考えられる。次に、我々が合成したチタンナノ粒子の動径構造関数について考察する。得られた関数は、バルクチタンの関数よりもむしろ酸化チタンに酷似した関数になっていることがわかる。また、ピークがはっきりと現れていないことから、精度のよい XAFS スペクトルを得ることができなかつたと観察される。また、XAFS 測定後、空気中にさらした試料 (Ti nanoparticle(ox)) の動径構造関数は、さらす前の関数とほぼ同じであることがわかった。以上のことから、今回、測定したチタンナノ粒子は、すでに酸化されており、酸化チタンに変化しているものと考えられる。そのため、合成後できるだけ短時間での XAFS 測定をする必要があるものと考えられる。また、精度のよい関数が得られなかった理由は、グローブボックス中でペレット作成を行ったため、形の整ったペレットを作成できなかったところにあるものと考えられる。

5. 今後の課題：

今回の測定で、十分精度の高い XAFS スペクトルを得ることができたことがわかった。しかし、合成後、より短時間での測定が必要になる。また、嫌気下でのペレット作成も検討が必要である。

設備自体には全く問題がなく、今後実験を行いたいと考えた。今後サンプル上の課題を明確にし、利用を検討したい。

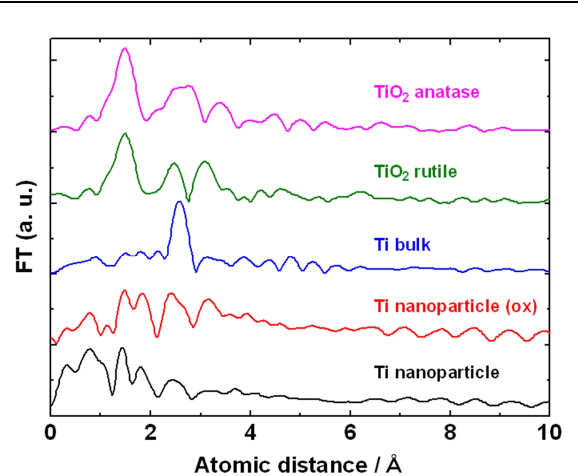


Fig. 1 各種Ti化合物のEXAFS($k^3\chi(k)$)のフーリエ変換

6. 論文発表状況・特許状況

「電子デバイス」
 特許出願2007-60308
 (出願日) 2007年3月9日
 (出願人) 九州大学
 (発明者) 山田 鉄兵、貞清 正彰、北川 宏

「燃料電池用電極および燃料電池」
 特許出願2005-340320
 (出願日) 2005年11月25日
 (出願人) 九州大学
 (発明者) 山田 鉄兵、北川 宏

7. 参考文献

8. キーワード

・ルチル、アナターゼ、酸化チタン
 酸化チタン(TiO₂)は光触媒などへ広く利用されている。酸化チタンは同じ組成でルチル型、アナターゼ型およびブルカイト型の3つの結晶構造を取ることが知られている。

・金属チタンナノ粒子
 チタンは元素としては地球を構成する地殻の成分として9番目に多く、金属チタンは軽く、耐食性に優れ、強度が強かつ曲げ伸ばしに強いいため、高強度材料として近年盛んに利用されている。