

Ti ナノ粒子の流体中における分散性制御とその評価に関する研究 Control and Characterization of Dispersion of Ti Nanosized Particle in Fluid

山崎 紀子^a, 岡 伸樹^b, 福永 浩一^b, 亘 紀子^a
Noriko Yamazaki^a, Nobuki Oka^b, Kouichi Fukunaga^b, Noriko Watari^a

^a三菱重工業株式会社先進技術研究センター,^b長崎研究所

^aAdvanced Technology Research Center, ^bNagasaki Research&Development Center,
Mitsubishi Heavy Industries, LTD.

流体の熱伝達係数増大のためTiナノ粒子の活用を検討している。実用化には流体中におけるTiナノ粒子の分散性向上が鍵であり、量子化学的モデルの検討結果及びこれまでのXAFS分析結果によって、ナノ粒子表面の酸化状態が分散性に影響を与えていることがわかってきた。

今回初めて流体に分散した状態のTiナノ粒子のTi-K吸収端領域のXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)分析を試み、分散中のTiの状態を捉えることに成功した。結果から、Na流体中でのTiナノ粒子の凝集を防ぐには、分散状態でTi粒子表面をTiO皮膜が覆っていることが重要であると考察した。

キーワード： XAFS、XANES、ナノ粒子、チタン

背景と研究目的：

近年のエネルギー需給の逼迫と気候変動問題への懸念を受け、世界的に原子力発電への期待が高まる中、発電コストの削減や使用済燃料の容積低減といった社会的ニーズに応えるため、原子力のパフォーマンス向上が急務となっている。

原子力のパフォーマンス向上には、現状のシステムにおける炉心の出力密度を増大させることが効果的であることから、冷却材にナノ粒子を添加することで流体の熱伝達係数を増大させようと考え、適合するナノ粒子の製造方法と分散条件の検討を行ってきた。

これまでの研究でフラッシュ蒸発法によるTiナノ粒子の製造手法を確立したが、冷却材であるNaにTiナノ粒子を分散させることは非常に困難であった。通常Na-Tiの系で均一な合金を作ることにはできないからである。これについて、量子化学的計算からのアプローチ、及びXAFS分析(2008A前期課題)実施により、Tiナノ粒子表面での酸素の存在形態が凝集性に影響を与える大きな因子であることがわかってきた。

そこで、本課題では実際にNa流体に分散した状態のTiナノ粒子の観測を試み、粒子表面における酸素介在が分散性にどのように寄与しているかを明らかにしたいと考えた。

実験：

粒子製造において酸化処理条件が異なるTiナノ粒子について、Na流体への分散前後でTi-K吸収端領域のXAFSスペクトルの変化を観測した。分散前サンプルにはTiナノ粒子をBNで希釈後錠剤化したものを、分散後サンプルには350°CのNa流体中に分散後、冷却-薄片化したものを用いた。また、標準スペクトル取得のため各種Ti粉末試薬(Ti, TiO, Ti₂O₃, TiO₂)をBNで希釈後錠剤化したサンプルを準備した。

測定はSPring-8のBL14B2において透過法により実施し、得られたスペクトルから、XANES領域の比較及びパターンフィッティング、さらにEXAFS信号から導き出した動径分布曲線の比較を行った。解析ソフトにはathena、artemisを用いた。

結果および考察：

まず始めに、酸化処理条件が異なる 2 種の Ti ナノ粒子サンプル(a),(b)とそれぞれを Na 流体に投入し超音波処理により分散させたサンプル(a),(b)のスペクトルを Fig.1 に示した。なお、分散性は、(a)は悪く、(b)は良いことがわかっている。

Fig.1 の(a)→(a'), (b)→(b')のピークシフトより、Ti ナノ粒子は Na 中で著しく還元されることがわかった。

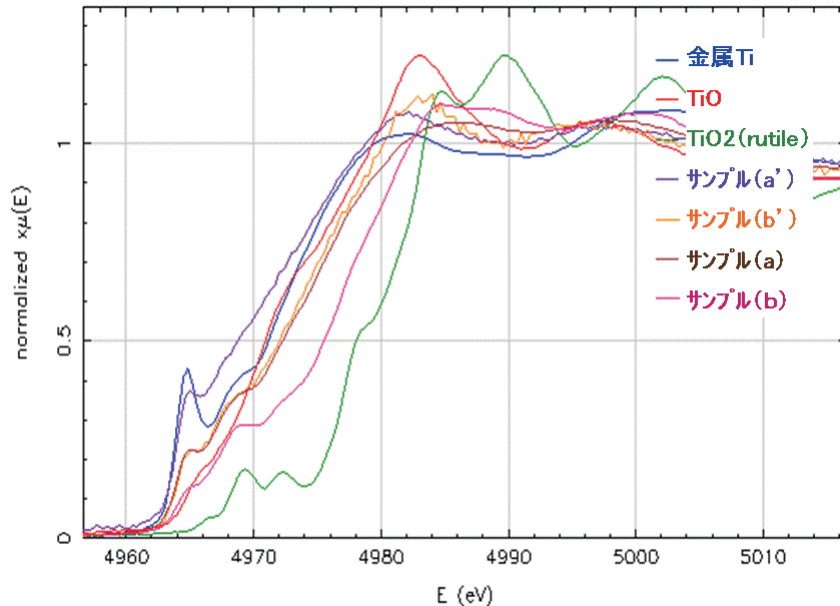


Fig.1. Ti-K 吸収端の XANES 領域スペクトル

次にこれらを Ti, TiO, Ti₂O₃, TiO₂(Rutile)の標準スペクトルを用いて解析ソフト Athena でパターンフィットした結果を、Fig.2 に示した。

分散前はサンプル(a),(b)とも粒子表面に TiO₂を含む酸化層が存在するが、Na 中ではこれが還元され、酸化層が薄くなっていることがわかった。Ti 粒子がナノサイズであり粒子全体に対する表面の割合が大ききことを考慮すると、(a')では粒子表面には金属が露出した部分が存在していると考えられる。

これに対し、分散前にサンプル(a)よりも厚い酸化層を有する(b)は分散中でも粒子表面が TiO に覆われた状態にあると考えられた。

そこで、分散前の Ti ナノ粒子の酸化状態と分散性との相関を調べるため、製造条件及び酸化処理条件の異なる Ti ナノ粒子の XAFS 分析結果を上記と同様の手法で解析し、分散性との相関を見た結果を Fig.3 に示した。

このうち、分散前に粒子表面に存在すると分散時に直ちに金属 Ti への還元が予想される TiO を除く Ti₂O₃、TiO₂ を酸化皮膜とみなし、体積比より皮膜厚さを概算した。(粒子半径は TEM 観察結果より 5nm と仮定、酸化による膨張は考慮せず計算した。)

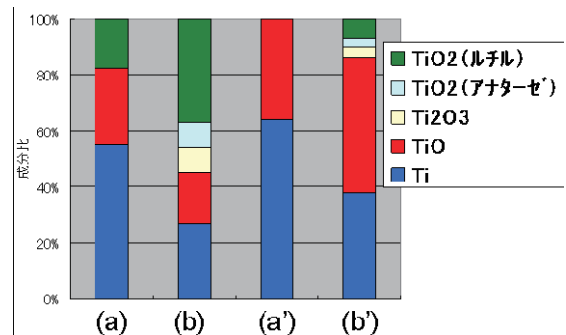


Fig.2. XANES 領域スペクトルのパターンフィット結果

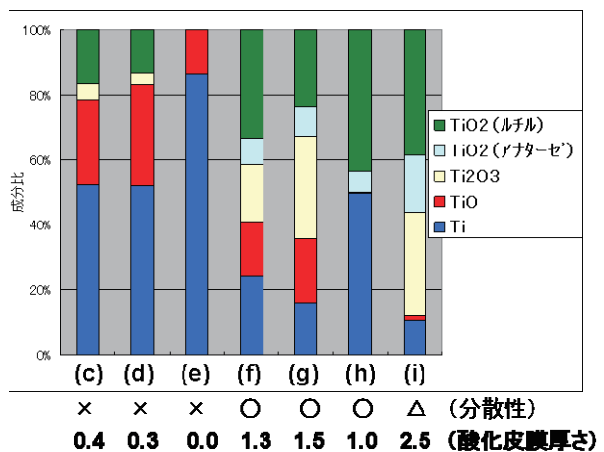


Fig.3. 分散前サンプルの参加度と分散性の関係

その結果、Na 中で Ti 粒子の分散を良くするには分散前の Ti 粒子表面に 1~2nm 程度の酸化皮膜を形成する必要があることがわかった。

Na流体中のTiナノ粒子の構造変化を見るため、EXAFS信号の解析から動径分布曲線を導き、Fig.4に示した。

Tiナノ粒子とNaの相互作用については、まだ明確なことはわかっていないが、Ti-Na間に電子のやりとりが生じ、Tiの空軌道にNaから電子が供給されると考えている。

Fig.4で、サンプル(b')は(b)に対し、Ti-Tiの距離が短くなる方向にシフトしている(*の部分)が、これはTiの空軌道へのNaから電子が供給されたことによってTi-Tiの結合が強まり、結果的にTi-Tiの距離が僅かに短くなったことを示していると考えた。一方、サンプル(a)のTi-Tiは金属TiのTi-Ti距離と一致しており、Ti-Na間でこのような相互作用は生じていないと考えられる。

以上から、サンプル(b)が分散性に優れるのは、Na流体中で粒子表面を導電性であるTiOが十分覆っていることで、粒子同士の凝集を防ぎ、Naと相互作用していることによる、と考察した。

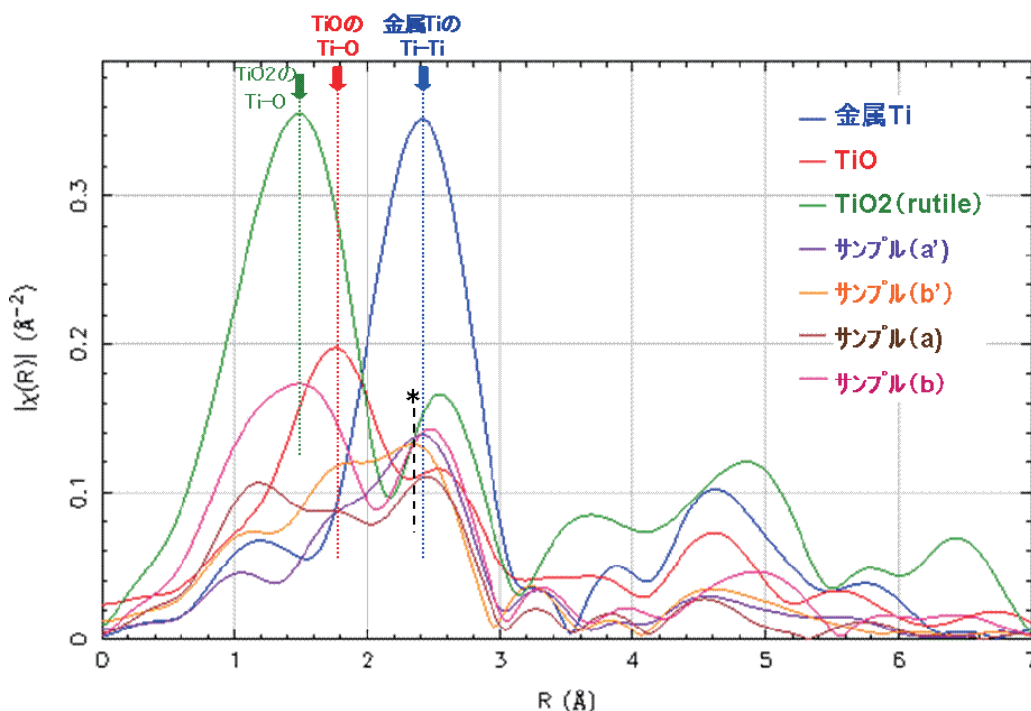


Fig.4. Ti 周りの動径分布曲線

まとめ：

今回初めて Na 流体に分散した状態の Ti の状態を捉えることに成功し、分散前サンプルのみの評価に比べ、飛躍的に多くの知見を得ることができた。Na による Ti の還元が予想した以上に著しく、そのため、製造時に適度な酸化皮膜を形成することが重要であることが実験データより示された。これらは、性能評価試験及び理論計算のみでは予想されなかった知見であり、今後、製造条件の適正化にフィードバックさせたい。