

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560794
 研究課題名（和文） 熱プラズマによる窒化物系複合ナノ粒子の創製に関する研究
 研究課題名（英文） Creation of composite nanopowder by nitrogen thermal plasma
 研究代表者
 奥山 秀男（OKUYAMA HIDEO）
 独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席エンジニア
 研究者番号：80354215

研究成果の概要（和文）：

反応性熱プラズマ法を用いた新しい複合窒化物系ナノ粒子の創製を試みた。
 反応性熱プラズマ法を用いた新奇材料として高融点材料である Zr-Ti-N 系および V-Ti-N 系ナノ粒子創製を試み、その特性を明らかにした。さらに、本法で低融点材料の Mg-N 系ナノ粒子創製を行うとともに Mg ナノ粒子の特性を明確化し、ナノ粒子ならではの用途の一例を示した。

研究成果の概要（英文）：

New composite nano powders of Zr-Ti-N, V-Ti-N were prepared by nitrogen thermal plasma and the characteristic of obtained powders were clarified by STEM observation, XRD, Chemical analysis. The Mg nanopowder was also produced by nitrogen thermal plasma. We found that the nanopowder of Mg vigorously react with water at room temperature produce hydrogen and generation of hydrogen continued all the Mg was consumed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：窒素プラズマ、ナノ粒子、TiN, ZrN, Mg

1. 研究開始当初の背景

反応性窒素プラズマを用いた新しい 3 元系複合窒化物ナノ粒子の創製を試み、その特性評価を通じて、機能性用途の探索を試みた。
 本研究は、プラズマ反応を用いた新しい複合ナノ粒子の創製を試み、その特性評価を通じて、機能性用途の探索を目的とするものである。ここでいう複合ナノ粒子とは、金属ナノ粒子とセラミックスナノ粒子が結合・一体化

したナノサイズの複合粒子を指す。この粒子は、セラミックス部分と金属部分が、両者の接合界面を境に明瞭に区別される特徴を有している。複合ナノ粒子は、申請者らがプラズマプロセスによる種々のナノ粒子合成研究の過程で偶然見出したものであり、これまでに Co-TiN, Fe-TiN, Ag-TiN, Si-Ti などの 2 元系で複合化が可能であることを確認している。

2. 研究の目的

本研究は、申請者らによる複合ナノ粒子の創製メカニズムの考察をもとに、これまでに報告されていない3元系の新しい複合ナノ粒子の創製を試みることを目的とする。また、そのキャラクターゼーションを通じ、表面や界面の特性や熱的安定性が明らかにすることで、応用への展望が開かれるものと考えている。

3. 研究の方法

NIMS で開発された「窒素プラズマ-金属」反応法（強制蒸発法）を用いて、

(1) 高融点材料 Zr と Ti の合金から ZrN-TiN 系ナノ粒子合成の可能性について検討した。

(2) 同様に高融点金属である V と Ti 合金から VN-TiN ナノ粒子の合成を試みた。

(3) 対照的に低融点材料で知られる Mg を窒素プラズマで照射することにより Mg-N 系のナノ粒子作製を試みるとともにその利用系について検討した。

4. 研究成果

(1) Zr-Ti-N 系ナノ粒子の作製とその特性
上記した新しい複合ナノ粒子の原料は、Ti と Zr を選択して種々の組成の合金を作製した。Ti-Zr の組み合わせは、Ti の融点 (1670°C) から Zr 融点 (1852°C) に渡っての全ての組成について全率固溶であり、合金組成が変動しても常に Ti 以上の融点を連続的に変動する高融点合金であり、さらに合金構成元素は窒素との親和力が大きいという特徴がある。このような合金に窒素熱プラズマを照射して強制蒸発させ、得られたナノ粒子の形態、組成について探索した。

合金作製は、アークプラズマ法を用いて Ti80 原子%-Zr, Ti50 原子%-Zr および Ti20 原子%-Zr の組成になるよう調整した。Ti, Zr 各々の原料を 5% H_2 -Ar 雰囲気中大気圧下のもと、200A-20V で直流プラズマ溶解によりボタン状インゴットを作製し、秤量後これらを合金化させた。なお、均質な合金化を図る目的でボタン状インゴットは上下5回反転させてプラズマ溶解した。

ナノ粒子作製は、上記した3組成合金を50% N_2 -Ar 雰囲気中大気圧下、200A-30V 直流プラズマ溶解（強制蒸発法）して作製した。ボタン状インゴットに窒素プラズマ照射した直後より、黒煙状のナノ粒子が発生しガス流によってフィルターへ捕集される様子が確認できた。なお、反応室内のガスは、フィルター通過後再び反応炉内に戻す構造の循環方式を採用した。ナノ粒子の発生速度は、Ti80 原子%-Zr は 3.76g/hr, Ti50 原子%-Zr は 3.66g/hr および Ti20 原子%-Zr は 2.63g/hr であった。

ナノ粒子の特性（形態観察、X線回折、化学分析および比表面積測定）

得られたナノ粒子は表面活性のためこのまま大気中に取り出すと大気中の酸素と室温で反応して酸化物になる。これを抑止するため、安定化处理（後の V-Ti-N 系ナノ粒子の作製で説明）を施した。安定処理後のナノ粒子を形態観察（走査型電子顕微鏡 STEM-5500 (Hitachi))・組成分析 (JSM-6500F (JEOL)) および化学分析 (ICP 発行分析装置-8100 型 (島津)) により同定した。

Ti 80 原子%-Zr 合金より作製したナノ粒子は、NaCl 型の立方晶を呈しており、粒径は 10-300nm の範囲にあり、その多くが 50nm 以下のナノ粒子であった。化学分析結果は Ti が 99.3% であり Zr 0.7% の値だった。X線回折結果、TiN のみのピークが確認された。このナノ粒子の比表面積は 52.8m²/g であり化学分析結果から全てが TiN と ZrN だと仮定するとその平均粒径は 20.5nm になる。

Ti 50 原子%-Zr 合金のナノ粒子も多くが NaCl 型の立方晶を呈しており、粒径は上記した Ti 80 原子%-Zr 合金と同様 10-300nm の範囲にあり、その多くが 50nm 以下のナノ粒子であった。化学分析結果は Ti が 97.5% であり Zr 2.5% の値だった。X線回折結果からは TiN のみのピークであることが確認された。このナノ粒子の比表面積は 56.6m²/g であり化学分析結果から全てが TiN と ZrN だと仮定するとその平均粒径は 19.4nm になる。

Ti 20 原子%-Zr 合金から得られたナノ粒子は、10-300nm の範囲にあるが、上記2試料に比較すると NaCl 型の角がなくなり丸みがかかった形態が観察された。化学分析結果は Ti が 85.5%, Zr 14.5% の値だった。X線回折結果から 2θ が 33.89 および 56.89 付近に ZrN のピークが認められた。このナノ粒子の比表面積は 60.5m²/g であり化学分析結果から全てが TiN と ZrN だと仮定するとその平均粒径は 17.5nm になる。

何れの粒子も STEM で観察された粒子形状と比表面積測定から得られた粒子径はよく対応することが確認できた。

当初の予想では、TiN-ZrN のナノ粒子組成は原料組成変動により、連続的に変化すると想定していたが、得られたナノ粒子は原料組成より大きく Ti 側に変移することが判明した。これらの原因は合金の強制蒸発時に大きな蒸気圧差 (Ti 0.49Kpa (M. P1941K) は Zr 1.68Pa (2128K) より約 1000 倍大きい) に起因するものと推察した。

(2) V-Ti-N 系ナノ粒子の作製とその特性
窒素との親和力が大きく沸点が比較的近い合金材料を選定して直流窒素プラズマによる複合ナノ粒子生成を試みた。すなわち、Ti (沸点 3287°C) と沸点に近い V (沸点 3337°C)

の合金塊（組成の異なる）を作製し、これらに直流窒素プラズマ照射して V-Ti-N 系の複合ナノ粒子生成の可能性および合金組成と複合ナノ粒子組成との関係を明らかにした。出発材料の V-Ti 合金組成により、得られた V-Ti-N 系ナノ粒子の形状と粒径が僅か変動することが STEM および比表面積の測定により明らかになった。すなわち、合金の Ti 濃度 100% の場合は TiN 立方晶独特の結晶形を示しているが、V 濃度の増加と共に粒子結晶のシャープ性が崩れ、丸みを呈するようになると同時に比表面積が増大し、平均粒径も減少することが判明した。一例として、90%V-10%Ti 合金から得られた V-Ti-N 系ナノ粒子（比表面積：54m²/g）の STEM 図.1（30 万倍）および 100%TiN ナノ粒子（比表面積 34m²/g）の SEM 写真 2 を示す。同図より TiN 基結晶粒子に僅か V が固溶することで粒子の両角辺のシャープ性が崩れていることが判る。

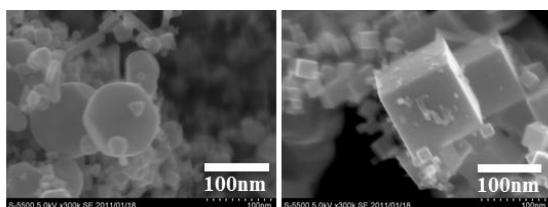


図.1 90%V-Ti-Nナノ粒子 100%TiNナノ粒子

上記 V-Ti-N 系ナノ粒子は (N₂-H₂-Ar) 雰囲気中で作製されるが、大気中で取り扱う際には、粒子表面を安定化処理して取り出さねばならない。何故なら、窒化物系ナノ粒子といえども、空気と反応して燃焼し、より安定な酸化物ナノ粒子に変化する。本法で作製したナノ粒子を大気中で取り扱う際は、酸化物系のナノ粒子を除く全てのナノ粒子に安定化処理を施す必要がある。安定化処理は生成直後の V-Ti-N 系ナノ粒子の表面をゆっくりと酸化させ、その粒子表面に薄い酸化膜を形成され、大気中でも取扱いが可能となる。ちなみに、V-Ti-N 系ナノ粒子を安定化処理すると、その表面に酸化被膜が形成され、V-Ti-N 系ナノ粒子の各元素の化学分析値の総和は 79.94at% であり、残りは表面被膜の酸素であることが判明した。平均粒径の大小により酸素量が増減すると言える。

(3) Mg ナノ粒子の作製と特性

3-1) 窒素プラズマによる Mg ナノ粒子の作製
純金属と窒素プラズマ反応において、Al および Mg 金属と窒素プラズマの反応に着目、Al の場合は窒素プラズマとの反応では金属 Al (70at%) と窒化物 AlN (30at%) の混合した (Al+AlN) ナノ粒子が得られることが以前の研究で明らかにしてきたが、Mg と窒素プラズマの反応例は知られていない。Mg の場合も Al の場合と同様に窒化物を含んだ混合ナノ

粒子の生成が想定されたが、得られたナノ粒子は金属 Mg であった。金属 Mg の形状は細密六方晶や球形状を有しており、その大きさは、30nm から 1000nm の範囲であった。現時点では Mg ナノ粒子は日本市場では販売されていない。しかしながら、本方法による Mg ナノ粒子の作製は生産性が極めて高いこと (200g/h : 5KWh) が判明した。

3-2) Mg ナノ粒子と水との反応

Mg ナノ粒子は MgB₂ などの超伝導材料線材作製に使用されているが、Mg ナノ粒子が水と反応し室温状態でも極めて容易に水素を発生することを発見した。

例えば、上記方法で作製した Mg ナノ粒子（平均粒径 265nm）1 グラムを水中（室温）に入れると、数秒後には水と激しく反応し水素を発生、約 10 分後には 110mL の水素量に達する。この値は化学量論的水素量の 1 割に相当する。水素の発生速度はナノ粒子表面積の関数に関係しており、時間と共に反応有効表面積は減少することが計算される。実験結果も計算結果と良く対応することが判明した。すなわち、水素の発生速度は反応表面積値が大きい初期時間が最も大きく、時間と共に指数関数的に反応速度は減少する。

上述の 10 分間で 110mL 水素量から、反応に関与した Mg 層の厚さを計算すると、約 5nm となる。すなわち、10 分で 5nm 進行することを意味する。

Mg ナノ粒子と水との反応は生成物（この場合は水酸化 Mg）による妨害がなく、Mg 地金が存在する限り継続することが実験的に明らかになった。

Mg ナノ粒子が水と反応し、その表面に Mg(OH)₂ の薄片状 plate が生成されることが STEM 写真および XRD 解析から判明した。すなわち、下地 Mg と水との接触が良好なると推定した。

3-3) Mg ナノ粒子の水素貯蔵材としての展望

これまでの常識では Na, Ca, Sr などの金属は室温の水と反応し、水素を発生すると同時に、NaOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ などの水酸化物になる。Mg が室温の水と激しく反応するとの報告は見当たらない。資源的に豊富な Mg と水を使用して、水素を簡単に製造することが出来き、しかも CO₂ を全く排出することなく、反応生成物は Mg(OH)₂ または MgO となる。現在、水素貯蔵材料に要求されている条件として 5 mass% 以上の水素が貯蔵されることであるが、Mg ナノ粒子と水との反応で、化学量論的には Mg 1mol から水素 1mol 出来ることから、水の量を入れなければ、約 8% の貯蔵材料と言えよう。また水を電気分解するための設備がなくても簡単に水さえあれば、室温でも水素を作製できる魅力のある材料である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2件)

- ① 宇田雅廣, 奥山秀男, 目 義雄 “Mg ナノ粒子の加水分解反応による反応生成物について” 日本金属学会秋季大会 2011/11/07-09 沖縄コンベンションセンター
- ② 奥山秀男, 宇田雅廣, 目 義雄 “アーケプラズマ法による Mg ナノ粒子の新製造法” 粉体粉末冶金協会 平成 21 年度秋季大会 2009/10/27-29 名古屋国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 秀男 (OKUYAMA HIDEO)

独立行政法人 物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席エンジニア
研究者番号：80354215

(2) 研究分担者

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人 物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・ユニット長
研究者番号：00354217

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)

独立行政法人 物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員
研究者番号：50267407

打越 哲郎 (UTIKOSHI TETSUO)

独立行政法人 物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー
研究者番号：90354216

(3) 連携研究者

なし