



① マグネリ相を持つチタンの価数分析 ② 窒化鉄ナノ粒子の表面酸化の分析

荻 崇, A. F. Arif, 爲家 陽人

広島大学 大学院工学研究院 物質化学工学部門

1. 背景と研究目的

① マグネリ相を持つチタン酸化物(TiO_x)は3価(Ti^{3+})および4価(Ti^{4+})のチタン原子で構成されている¹⁾。我々は前回の分析に継続してナノサイズのチタン酸化物(TiO_x)粒子を合成し、X線吸収微細構造分析(XAFS)を行うことで、プラズマ合成法により作製された TiO_x 粒子内の Ti^{3+} と Ti^{4+} の割合を測定した。

② 窒化鉄(Fe_{16}N_2)は、報告されている飽和磁化にばらつきがあり、同原料においても作製するたびにその値が違ってくる。その原因として考えられるのはサンプル表面の酸化による特性の低下だが、酸化層は極薄であるためXRDなどでは検知出来ない。そこで、我々は酸化の有無を確かめるため、XAFSによる窒化鉄サンプルの測定を行った。

2. 実験内容

①XAFS分析はそれぞれ合成条件の異なる3つの TiO_x サンプル $\text{TiO}_x\text{-A}$ 、 $\text{TiO}_x\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_x\text{-C}$ と、それらの加熱後のサンプル($\text{TiO}_x\text{-HT}$)の計6つのサンプルを分析した。また TiO_2 と Ti_2O_3 、 Ti_4O_7 を分析しそれぞれ Ti^{4+} と Ti^{3+} のリファレンスを測定した。サンプルの測定方法は透過法と転換電子収量法を使用することで、粒子全体のスペクトルと表面由来のピークを比較した。

②窒化鉄サンプルを転換電子収量法と透過法で測定し、試料全体と表面を比較しFeの酸化状態を確認した。

3. 結果および考察

①前回の分析結果から TiO_x サンプルには Ti^{4+} が含まれることが分かった。さらに今回の分析でこの内 Ti_4O_7 として含まれる分を除外して TiO_2 を構成している Ti^{4+} の割合が判明した。その結果をFig.1に示す。結果より熱処理前後では TiO_2 を含む割合が変化していることが分かった。

②Fig.2より、転換電子収量法による粒子表面と透過法によるサンプル全体の吸収端を比較するとわずかに高エネルギー側にシフトしていたことから、表面近傍では酸化による価数の増加が確認できた。しかし、シフトしているのはわずかでありXRDでも確認できない程度なので、磁気特性の大きなばらつきが表面の酸化のみが原因とは考えにくいことが分かった。

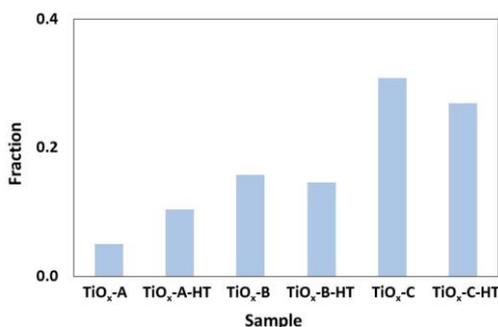


Fig. 1 TiO_2 由来の Ti^{4+} の存在割合

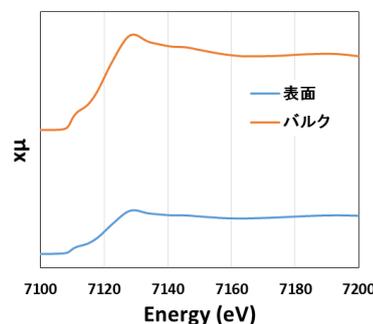


Fig. 2 Fe_{16}N_2 のFe-KXANESスペクトル

4. 参考文献

1. Andersson, S.; Collen, B.; Kuylenstierna, U.; Magnéli, A.; Magnéli, A.; Pestmalis, H.; Åsbrink, S., Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chem Scand* **1957**, *11* (10), 1641-1652.