

学 位 論 文 題 名

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF
COMPOSITE ULTRAFINE PARTICLES BY
A LASER-INDUCED GAS-PHASE REACTION METHOD
AND A RADIO-FREQUENCY PLASMA METHOD

(レーザー誘起気相反応法と高周波プラズマ法による
複合超微粒子の合成と評価)

学位論文内容の要旨

超微粒子は化学的に活性で、かつ粒径がある程度小さくなるとバルクとは異なった性質を示すことがある。このため超微粒子はセラミックスの焼結原料や、触媒などへの応用が期待されている。特に組成を複合化した超微粒子は複合化によってさまざまな機能を引き出しやすいと考えられ応用面で重要である。また複合超微粒子ではその複合構造が物性に重要な影響を持つと考えられ、構造を調べることは非常に重要である。本研究ではレーザー誘起気相反応法と高周波プラズマ法という他の超微粒子製造法にはない特徴を持った方法での複合超微粒子の合成について調べた。また微粒子の構造をX線回折などの方法で調べるとともにNMR, ESRを用いて微細構造についても調べた。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。

第2章ではレーザー誘起気相反応法によるSiC超微粒子の合成について述べた。

炭酸ガスレーザーを使ったレーザー誘起気相反応法では反応ガスがレーザー光を吸収する必要がある。Siを含む反応ガスとしてはこれまでほとんどの研究でレーザー光をよく吸収し反応性が高い SiH_4 が使われているが、 SiH_4 は有毒で爆発性があり空気中で自然発火するため取り扱いにくい。本研究では SiH_4 に比べレーザー光吸収が弱く反応性には劣るが安価で取り扱い易い SiH_2Cl_2 からのSiC超微粒子の合成条件について検討し、 SiH_4 からの合成と比較を行った。

SiH_2Cl_2 と C_2H_4 、 SiH_4 - C_2H_4 ともにSiC超微粒子の合成が可能であることが明らかになっ

た。しかし、レーザー光吸収と反応炎温度の挙動はかなり異なっていた。反応炎温度とレーザーパワーの関係を調べると、 SiH_2Cl_2 の場合、レーザーパワーを増加させるとあるところで反応炎温度の急激な上昇と、ヒステリシスがみられた。同時にレーザー光吸収量とレーザーパワーとの間にも同じ現象がみられた。レーザー光吸収の増加は固体のCが生成し、それがレーザー光をより強く吸収するためと考えられる。レーザー光吸収量から反応炎温度の上昇を見積った結果、反応炎温度の急激な上昇は、レーザー吸収量の増加と、同時に起こる発熱反応の開始によって起こることがわかった。 SiH_4 と C_2H_4 からSiCを合成した場合、反応炎温度の急激な上昇はみられたが、反応炎温度の上昇に対応するレーザー光吸収量の増加はみられず、反応炎温度の上昇は発熱反応の開始によって起こると考えられる。またヒステリシスはみられなかった。熱化学平衡計算の結果、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ では $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ に比べて固体のCが生成し易いことがわかった。レーザー光吸収の挙動の違いはおもに固体のCの生成し易さの差によると考えられる。

第3章では炭酸ガスレーザーを使ったレーザー誘起気相反応法によるSiC-Si₃N₄複合超微粒子の合成について述べた。

炭酸ガスレーザーを用いて SiH_4 , C_2H_4 , NH_3 からSiC-Si₃N₄複合超微粒子を合成し、合成条件と、超微粒子の構造について調べた。反応ガスである C_2H_4 と NH_3 の流量を変化させることにより、粉体中のC,N量はかなり広い範囲で変化させることができた。粉体の結晶状態は組成によって変化し、C量の多いときはSiC相でN量が多くなるに従い、Si₃N₄, Si, アモルファス相がみられた。XPS, 格子定数の測定結果などから超微粒子中ではSi, C, Nが相互に結合していると考えられる。粉体中の β -SiC結晶相はかなりの量のNを固溶し、その量はこれまでに知られているよりも多いと考えられる。また格子定数の測定からSi₃N₄結晶中へもCが固溶していると考えられる。このような β -SiC相中への大量のNの固溶はこれまで報告されていないが、レーザー気相反応法の急熱急冷過程によってもたらされたと考えられる。

第4章ではSiC-Si₃N₄複合超微粒子の微細構造を²⁹Si MAS-NMRとESRを用いて調べた。MAS-NMRの結果、複合超微粒子中のSi原子の周りの環境はN量によって変化し、炭素原子によって取り囲まれたSiの周りの環境はNが入るとSiC₄からSiC₃Nが増えてくることが分かった。さらにN量の増加とともにSiC₄, SiC₃N, SiC₂N₂, SiCN₃, SiN₄のように順次Nリッチな配置が増えることが分かった。つまり複合超微粒子はSiCとSi₃N₄の単純な混合物ではなくSi, C, Nが互いに結合をつくっていることが明らかになった。ESR測定の結果超微粒子

は微粒子であることのために大きなスピン濃度を示した。スピン濃度とN量との間には単純な関係は見られなかった。

第5章では高周波プラズマ法によるSiC-Si₃N₄複合超微粒子の合成について調べた。出力の比較的小さなプラズマ(2.5kW)を用いてSiH₂Cl₂, C₂H₄, NH₃をプラズマ尾炎部へ導入することによって、SiC-Si₃N₄複合微粉体を合成した。この場合、複合微粉体は、大部分、SiC, Si, Si₃N₄, アモルファス粒子からなる混合物であった。粒子内でSi, C, N原子が結合している証拠は得られなかった。出力の大きなプラズマ(5kW)を用いてSiH₄, C₂H₄, NH₃からSiC-Si₃N₄複合微粉体を合成した。この場合、SiH₄はプラズマ中心部に導入し、C₂H₄とNH₃はプラズマ尾炎部へ大量のH₂と共に導入した。粉体の分析の結果、低出力の場合とは異なり、これらの粉体はSiC, Si₃N₄粒子の混合物ではなく、Si, C, N原子が相互に結合していると考えられる。また格子定数の測定結果から、β-SiC中にはNが固溶していると考えられる。尾炎に大量のH₂を吹き込んだこととNH₃の分解による吸熱のため、生成粒子の冷却速度が大きくこのような粒子が得られたと考えられる。

第6章では複合超微粒子の触媒への応用の基礎的検討を目的として高周波プラズマを用いてシリカアルミナ超微粒子を合成し、その触媒作用について調べた。SiCl₄とAlBr₃を原料としてシリカアルミナ超微粒子を合成した。その触媒作用をブテンの異性化反応により調べた。その結果、超微粒子シリカアルミナでは市販触媒よりも優れた選択性を持つものが得られた。しかし単位表面積当りの活性は市販品とほぼ同等のものが得られたが、単位重量当りの触媒活性は市販品に及ばなかった。これは超微粒子シリカアルミナはポアが少なく市販触媒よりも表面積が小さいためと考えられる。

第7章は総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 横 川 敏 雄
副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 市 川 勝

学 位 論 文 題 名

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE ULTRAFINE PARTICLES BY A LASER-INDUCED GAS-PHASE REACTION METHOD AND A RADIO-FREQUENCY PLASMA METHOD

(レーザー誘起気相反応法と高周波プラズマ法による
複合超微粒子の合成と評価)

超微粒子は化学的に活性で、かつ粒径がある程度小さくなるとバルクとは異なった性質を示すことがある。このため超微粒子はセラミックスの焼結原料や、触媒などへの応用が期待されている。特に組成を複合化した超微粒子は複合化によってさまざまな機能を引き出せるものと考えられ、応用面でも期待されている。複合超微粒子ではその複合構造が物性と密接な関係を持つものと考えられ、構造を調べることは非常に重要である。申請者は本研究において他の超微粒子製造法にはない特徴を持ったレーザー誘起気相反応法と高周波プラズマ法によって複合超微粒子の合成を行い、微粒子の構造をX線回折、NMR, ESRなどの手法を用いて明らかにするとともに、機能性についても若干の検討を加えている。

論文は7章から構成される。第1章では本研究の背景と目的について述べている。

第2章ではレーザー誘起気相反応法によるSiC超微粒子の合成について述べている。本研究では SiH_4 と SiH_2Cl_2 からのSiC超微粒子の合成を試み、いずれの場合もSiC超微粒子の合成が可能であることを明らかにした。しかし、反応挙動には大きな違いが見ら

れた。レーザー光吸収量、反応炎温度の測定、熱化学平衡計算などの結果から、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ 系では $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系に比べて固体のCが生成し易い事を見出し、反応挙動の違いはおもに固体のCの生成し易さの差による事を明らかにした。

第3章では炭酸ガスレーザーを使ったレーザー誘起気相反応法による $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 複合超微粒子の合成について述べている。 $\text{SiH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NH}_3$ を反応ガスとして $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 複合超微粒子を合成し、複合構造について調べた。複合超微粒子の結晶状態は組成によって変化し、C量の多いときは SiC 相が、N量が多くなるに従い $\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Si}$, アモルファス相がみられた。XPS, 格子定数の測定結果などから超微粒子中の $\beta\text{-SiC}$ 結晶相はかなりの量のNを固溶し、その量はこれまでに知られているよりもかなり多いものである事を見出している。また Si_3N_4 結晶中へもCが固溶していると考えられる。このような $\beta\text{-SiC}$ 相中への大量のNの固溶はこれまで報告されておらず、今回の結果はレーザー気相反応法の急熱急冷過程によってもたらされたと考えられる。

第4章では $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 複合超微粒子の微細構造を ^{29}Si MAS-NMRとESRを用いて解析している。MAS-NMRの結果、複合超微粒子中のSi原子の周りの環境はN量によって変化し、炭素原子によって取り囲まれたSiの周りの環境はN量の増加とともに SiC_4 から SiC_3N の割合が増えてくることが分かった。さらにN量の増加とともに $\text{SiC}_4, \text{SiC}_3\text{N}, \text{SiC}_2\text{N}_2, \text{SiCN}_3, \text{SiN}_4$ のようにNリッチな配置が増えることを明らかにした。つまり複合超微粒子は SiC と Si_3N_4 の単純な混合物ではなくSi, C, Nが互いに結合をつくっていることを示した。ESR測定の結果超微粒子は微粒子であることのために大きなスピン濃度を示し、スピン濃度とN量との間には単純な関係が存在しないこともわかった。

第5章では高周波プラズマ法による $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 複合超微粒子の合成について述べている。出力5kWのプラズマを用いて $\text{SiH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NH}_3$ から $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 複合微粉体を合成した。 SiH_4 はプラズマ中心部に導入し、 C_2H_4 と NH_3 はプラズマ尾炎部へ大量の H_2 と共に導入した。粉体の分析の結果、これらの粉体は $\text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の混合物ではなく、Si, C, N原子が相互に結合していることを示した。格子定数の測定結果から、この場合も $\beta\text{-SiC}$ 中にNが固溶していることがわかった。この原因として尾炎に大量の H_2 を吹き込んだことと NH_3 の分解による吸熱のため、生成粒子の冷却速度が大きくこのような粒子が得られたと考えられた。

第6章では複合超微粒子の触媒への応用の可能性を検討することを目的として高周

波プラズマを用いてシリカアルミナ超微粒子を合成し、その触媒作用について調べている。具体的には SiCl_4 と AlBr_3 を原料としてシリカアルミナ超微粒子を合成し、その触媒作用をブテンの異性化反応により検討している。超微粒子シリカアルミナでは市販触媒よりも優れた選択性を示すものが得られた。しかし単位表面積当りの活性は市販品とほぼ同等であるが、単位重量当りの触媒活性は市販品に及ばなかった。これは超微粒子シリカアルミナにはポアが少なく、市販触媒よりも表面積が小さいためであると考えられた。

第7章では以上の内容が総括されている。

以上申請者はレーザー誘起気相反応法および高周波プラズマ法によって複合超微粒子を合成し、その構造をXRD, XPS, MAS-NMR, ESRなどによって明らかにし、複合超微粒子の合成とその構造の解明に重要な知見を与えた。また、本研究の内容の多くの部分はすでに国際学術雑誌に掲載され、高い評価を得ている。よって審査員一同は申請者が博士（理学）を受けるに十分な資格があるものと認めた。