

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06845

研究課題名(和文) シリコン廃棄物を原料としたエネルギー変換・貯蔵用Mg₂Si微粉末の合成法の開発研究課題名(英文) Solid-State Synthesis of Mg₂Si Fine Powder from Waste Silicon

研究代表者

佐藤 正志 (SATO, MASASHI)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：20459449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：産業廃棄物として処理されているシリコンスラッジを原料として、Mg粉末と混合し、水素雰囲気中で600 K程度の条件下で良質なMg₂Si微粒子が得られることを実証した。得られるMg₂Si粉末に関しては、シリコンスラッジに混在する不純物等が金属間化合物形成に影響を及ぼすことはなく、また原料スラッジが100～10000nmに分布しているのに対し、得られたMg₂Si微粒子は400～800nmと粒度分布がある程度制御されることが分かった。Mg₂Si微粒子は単結晶粒子であることが確認され、Si中へMgが侵入拡散しながら金属間化合物が形成されるのではないかという、これまでの仮説を良く支持する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国内におけるシリコン産業で発生するシリコンスラッジは年間3,000トンと推定され、珪石より製造された半導体シリコンの87%に相当するほか、その殆どが埋め立て処分されている。シリコンスラッジには不純物が混入しており、半導体産業への直接的な再利用は難しいが、本研究で良質な微粒子が得られることが確認された、不純物に対して比較的鈍感な物理的性質をもつMg₂Siとして再利用が進めば、環境や経済的負荷の低減に繋がる可能性が高い。用途には熱電変換素子やリチウム電池用負極材のほか、車載部品等に利用される、マグネシウム、アルミニウム合金を母材とする高剛性軽金属基複合材料のフィラー用途など広く期待される。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of the Mg₂Si intermetallic compound from a mixture of Mg and Si-sludge powder were investigated by hydrogen powder metallurgy around at 600 K. The impurities involved in Si-sludge do not affect any synthesis processes of forming intermetallic Mg₂Si. The occurrence of the formation of Mg₂Si intermetallic is dominated on the penetration-diffusion processes of the Mg into the Si powders. The fine powder of Mg₂Si exhibits single crystalline particles with 400 to 800 nm, which is well controlled by virgin Si-sludge particle with 400 to 10000 nm. Hydrogen plays an important role for the formation of Mg₂Si, and gives the possibility of synthesis of high temperature melting point compounds at pronouncedly lower temperature.

研究分野：固相一気相反応

キーワード：シリサイド 水素 粉末冶金 エネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

珪化マグネシウム(Mg₂Si)は、地殻埋蔵量2位(Si)と8位(Mg)の元素で組み合わせられ、多機能的性質から幅広い利用用途が提案されている。しかしながら、図1の状態図に示される通り、Mg₂Siの融点(1358 K)がMgの沸点(1363 K)に近いため、伝統的な溶解法ではMgの蒸発抑制・組成制御に技術的限界があった。現在、溶解法では垂直ブリッジマン法によってMgの蒸発を抑制する試みや、固相法ではメカニカルアロイング法などを利用した常温・常圧による作製などの研究が進められているが、いずれも大量生産には不向きである。

本研究申請者は、MgとSi粉末を水素雰囲気と真空雰囲気に繰り返し曝すと、600 K付近の圧倒的低温下でもMg₂Siが作製出来ることを報告し(図2)、更に簡略化したMg₂Siの製法を開発して特許出願をした(参考文献 9)。溶解を伴わない固相反応であり、大きな技術的障壁であったMgの蒸発を克服するものである。またMg₂Siは粉体形状として得られ、溶解法で得られるバルク体を粉砕する工程を省くことが出来る。これは平成 26 年度に採択された科研費基盤研究(C)(課題番号 26420728)の成果である。また、更なる研究の結果、MgとSiの混合粉末を水素に曝すだけで、つぎに示す2つの反応が同時に起こるという極めて特殊な反応系であることが分かり、600 K 付近の水素雰囲気中に曝しているだけでも Mg₂Si を得ることが出来る事が出来る事が明らかとなっている(参考文献 12)。

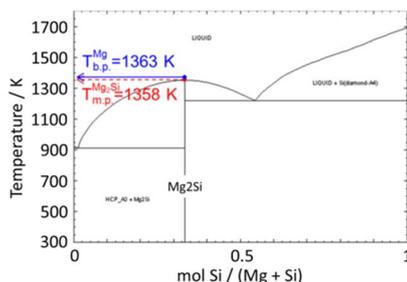
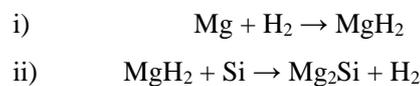


図1 Mg-Si系二元状態図

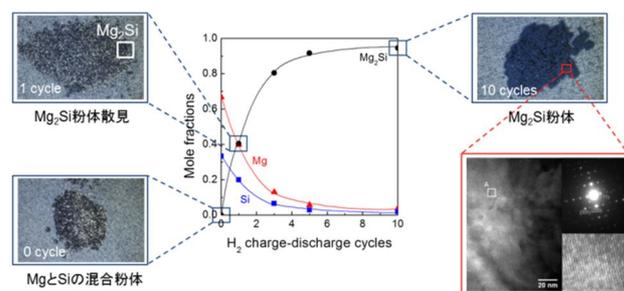


図2 水素吸放出に伴うMg₂Si相の成長

図 TEM・電子線回折像

一方、国内におけるシリコン産業で発生するシリコンスラッジは年間 3,000 トンと推定され、珪石より製造された半導体シリコンの 87 %に相当するほか、その殆どが埋め立て処分されている。シリコンスラッジには不純物が混入しており、半導体産業への直接的な再利用は難しいが、不純物に対して比較的鈍感な物理的性質(例えば電気的性質)をもつ Mg₂Si として再利用が進めば、環境や経済的負荷の低減に繋がる。

2. 研究の目的

本技術の新規性は、Mg₂Si 融点温度(1358 K)を必要とする従来の溶解法とは異なり、600 K 付近の圧倒的な低温下で合成反応が進行する点にある。また、大きな特徴のひとつとして、Mg₂Si の利用用途では、適度な粒径範囲に分級された微粉体が要求されるが、溶解法で合成された Mg₂Si がバルク体として得られるのに対して、本技術で合成される Mg₂Si は直接微粉体として得られることが挙げられる。生成する Mg₂Si 粉体の粒径は原料 Si の粒径に依存することが明らかとなっており、シリコンスラッジの様な微粒子を原料とすることで、得られる Mg₂Si 粉末も微粒子原料としてそのまま供給できる優位性がある。

本研究では、科研費基盤研究(C)(課題番号 26420728)で得られた成果を背景として更に拡張し、産業廃棄物として処理されているシリコンスラッジを原料として、直接 Mg₂Si 微粒子を製造

する技術の確立を目標とする。具体的には、シリコンスラッジより得られる Si 微粒子を Mg 粉末と混合し、水素雰囲気中で 600 K 程度の条件下で良質な Mg₂Si 微粒子が得られることを実証し、新たな廃棄物シリコンの有効利用方法として提案を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

水素を介在させた新たな固相合成法により、新たな廃棄物シリコンを原材料とした Mg₂Si 高融点合金の材料設計指針の提示を目指し、つぎの 4 つのアプローチで研究を行った。

(1) シリコンスラッジ表面の酸化物層が Mg₂Si 合成条件に与える影響

シリコンスラッジ表面に形成されている SiO₂ 層について、それが Mg₂Si の合成に与える影響 (水素印加圧力、反応温度、反応時間) を系統的に調査した。SiO₂ 層の除去は、エリンガムの原理に従い、Ca-O 系が Si-O 系よりも化学的に安定であることから、同一反応炉内に金属 Ca を置くことで原料のハンドリング工程を省略し、シリコンスラッジ表面の SiO₂ 層除去を行った。

(2) シリコンスラッジに含まれる不純物が Mg₂Si 合成条件に与える影響

廃棄シリコンスラッジには、シリコンインゴットのスライスやウェハーのダイシング工程由来の金属または有機物不純物が混入していると予想される。これまでの研究においては、微量な金属不純物が Mg₂Si 形成反応に大きな影響を与えることはないことが分かっている。一方、有機物不純物については知見がない。それらが Mg₂Si 形成反応に与える影響を検討した。

(3) 制御された粒度分布をもつ Mg₂Si 微粒子の合成

シリコンスラッジから得られる Si の粒度分布と、本技術で得られる Mg₂Si 微粉末の粒度分布の相関を明らかにする。具体的には、シリコンスラッジから得られた Si の粒度分布を明らかにした後に Mg₂Si を合成する。得られた Mg₂Si 粒子は、再び粒度分布を測定し、原料 Si と合成された Mg₂Si との粒度分布の相関を明らかとする。

制御された粒度分布を持つ Mg₂Si 微粒子は、マグネシウムやアルミニウム合金をベースとする高剛性軽金属基複合材料のフィラーとして用いることも提案されており、フィラー原料として要求される Mg₂Si を供給できるか否かの判定にも寄与できると考えられる。

(4) 合金化の反応速度論的研究

先行研究において作成した圧力 - 組成等温線において、水素の吸収量または放出量と合金化の定量的データが得られており、混合粉末内の Mg-H 系における水素吸収・放出反応の速度論的測定結果との比較から、合金形成の反応速度を測定できることが明らかとなっている。そこで、水素吸収特性測定装置を用い、容量法によって水素吸収に伴う水素圧力の減少を時間分割によって水素吸収量を同定することにより、水素吸収速度を得る。さらに幾つかの温度で水素吸収速度を測定することにより、アレニウスプロットを作成することが出来ることから、純 Mg-H 系の反応速度と比較をしながら、合金化に関わる活性化エネルギー変化について知見を得た。

4. 研究成果

本研究において、つぎの結果が得られた。

(1) 図 1 に示す粉末 XRD の結果より、金属 Ca を原料近傍に設置することで、水素の介在がなくても、Mg₂Si 相が成長していることが分かった。この結果から、Ca を用いて系内の酸素濃度を下げることで Mg₂Si の形成が進行することが確認され、水素が介在すること自体が Mg₂Si 合成の直接的な駆動力ではなく、むしろ原料表面の酸化物を除去する間接的な役割を担っているものと示唆された。Ca は酸素のゲッターとして働き、Mg および Si の酸化被膜を除去(あるいは Ca および Mg が Si の酸化被膜を除去)することで Mg と Si の

新生表面が析出・接触し、金属間化合物の形成が進行したと考えられる（図 2）。

この結果は、前項の「水素粉末冶金法において、水素は Mg の酸化被膜を除去し、活性化した Mg が Si の酸化被膜を除去することで金属間化合物の形成が進行するのではないか」という仮説を裏付けるものである。

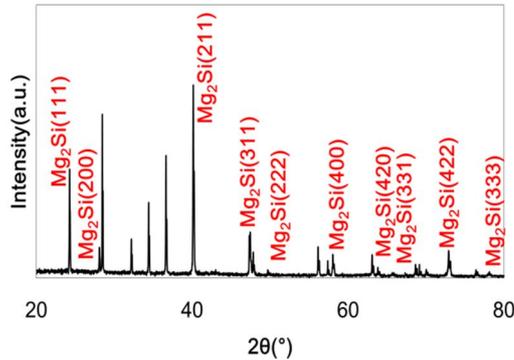


図 1 Ca をゲッターとした場合の XRD 図

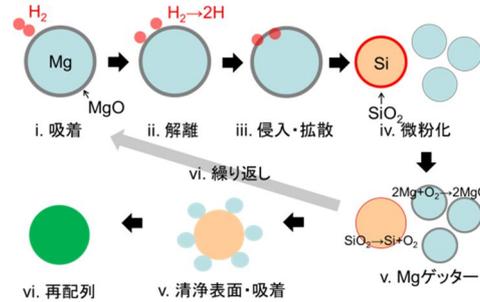


図 2 水素を利用した Mg-Si 系の反応機構

(2)原料として使用したシリコンスラッジの XRD 結果を図 3 に示す。Si 以外を示すピークは確認できず、切削や研磨の際に付着する金属不純物の量は XRD の検出限界以下であることが明らかとなった。また、FT-IR による観察の結果(図 4)より、2500~1000 cm^{-1} にピークが確認された。このピークは Si-H、Si- φ (芳香族)、Si- CH_3 等のピークであると考えられ、切削・研磨の際に用いる切削油等によって汚染されていることが確認された。アセトンにて洗浄した後の赤外吸収スペクトル(図 5)では、洗浄前に見られたピークが減少していることから、不純物として混入していた有機物がアセトンによって除去される効果があると確認された。

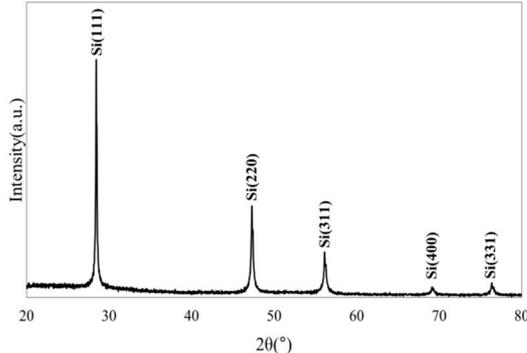


図 3 原料シリコンスラッジの XRD 図

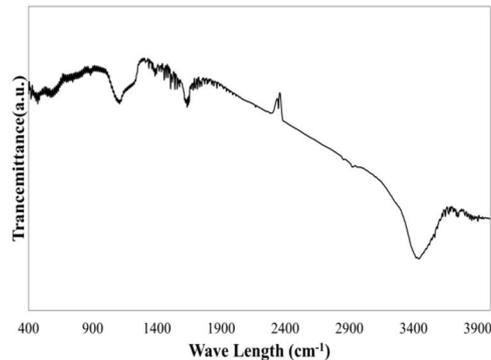


図 4 原料シリコンスラッジの IR 図

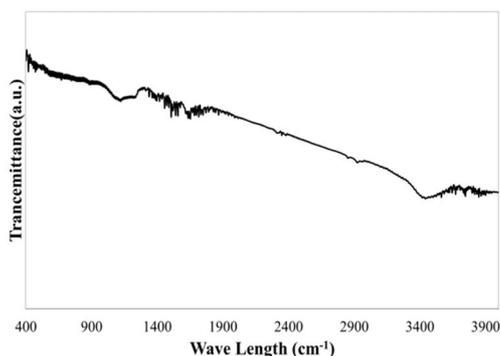


図 5 アセトン洗浄後の IR 図

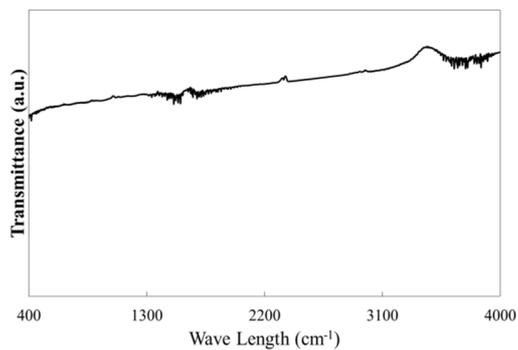


図 6 Mg₂Si 合成後の IR 図

水素を利用して Mg₂Si を合成後、FT-IR による観察をしたところ(図 6)、図 4 および図 5 において確認された有機物を示すピークが確認できなかった。真空中で加熱したことで

有機物が除去されたと考えられ、シリコンスラッジを原料とすることにおいて、切削・研磨に由来すると考えられる有機物系不純物は、その合成工程においてほぼ除去出来ることが分かった。

(3)原料として用いたシリコンスラッジの粒度分布測定では、粒径は100から10000 nmまでの広い分布を持っていると確認された(図7)。スラッジは切削・研磨によって生じるため、粒度に広い分布ができたと考えられる。一方、合成した Mg_2Si の粒子径は400 nmから800 nmであると確認された。これまでの研究で、水素粉末冶金法によって得られる Mg_2Si の粒径は、出発原料であるSiの粒径に強く依存することが確認されており、特に小さな粒径のSiの場合は得られる Mg_2Si 粒径が大きく、大きなSi粒径を原料として用いる場合には Mg_2Si は小さくなる傾向があった。シリコンスラッジを原料とする場合においても、同様な傾向を持って分布が狭くなっていると考えられる。

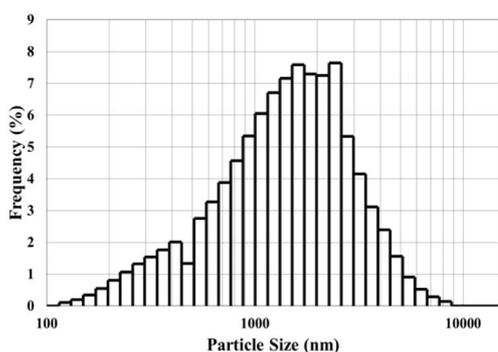


図7 原料シリコンスラッジの粒度分布

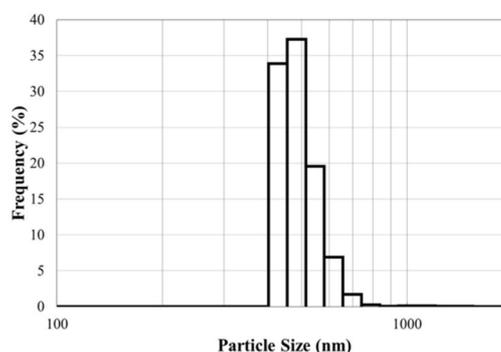


図8 得られた Mg_2Si 微粒子の粒度分布

得られた Mg_2Si 微粒子のTEM像では、結晶方位が揃っていることが確認された(図9)。これは単結晶Siに由来するものだと考えられる。図10の電子線回折像から、単結晶Siが原料である場合には、得られる Mg_2Si 粒子も単結晶粒子が形成されることが示唆され、本反応機構ではSi中にMgが侵入・拡散を経て進行するとする仮説を支持する結果が得られた。

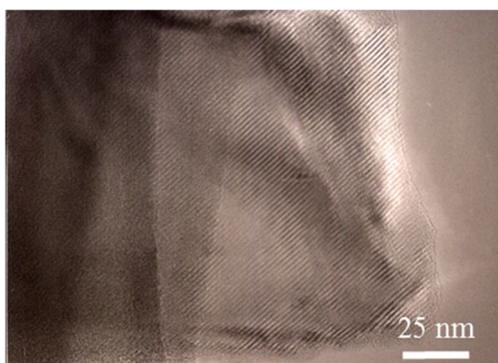


図9 得られた Mg_2Si のTEM像



図10 Mg_2Si 微粒子の電子線回折像

(4) Mg_2Si 相の形成はSi中にMgが侵入しながら進むことが指示されたため、本反応における水素の圧力変化と Mg_2Si 相の形成時間に相関があると仮定し、ブラウン運動モデルを用いて、廃棄Si中におけるMgの拡散係数と活性化エネルギーを決定した。ブラウン運動モデルにより得られた拡散係数より、得られた活性化エネルギーは124 kJ/molであった。これは文献値(378 kJ/mol)と比較して著しく小さい値である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安田仁, 樋口昌史, 浅香隆, W. Wunderlich, 佐藤正志
2. 発表標題 Mg ₂ Siの低温合成に及ぼす表面酸化被膜の影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 110. 安田仁, 樋口昌史, W. Wunderlich, 浅香隆, 佐藤正志
2. 発表標題 Mg ₂ Siの低温合成メカニズムに関する一考察
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	安田 仁 (Yasuda Masashi)		