

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360313

研究課題名(和文)SCS法によるSiAlONナノ粒子の省エネ製造

研究課題名(英文)Energy saving production of SiAlON nanoparticles by salt-assisted combustion synthesis (SCS) method

研究代表者

秋山 友宏(AKIYAMA, Tomohiro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50175808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は高純度、微粒子サイアロン合成に注目し、これまでの顕熱利用型希釈材添加に代えて、潜熱を利用する新たな燃焼合成法 - 塩補助燃焼合成法による および α -SiAlONの合成を成功した。さらに、塩補助燃焼合成法を得られた および α -SiAlONは蛍光体への応用を提案し、それらの応用可能性を材料工学および反応工学の観点から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This research was focused on synthesis of high purity and fine particle SiAlON. Instead of the sensible heat diluent so far, we have succeeded in producing α and β -SiAlON by adding latent heat additives. This is a new combustion synthesis method we presented, which can be called salt-assisted combustion synthesis (SCS). In addition, we proposed the application of α and β -SiAlON phosphors produced by SCS method. It clarifies their possible application from the view point of material engineering and reaction engineering.

研究分野：工学

キーワード：サイアロン ナノ材料創製 省エネプロセス 構造用セラミックス

1. 研究開始当初の背景

サイアロンとは窒化珪素 (Si_3N_4) にアルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2) を合成して得られる、エンジニアリング・セラミックスの総称である。基本的には窒化珪素の性質を示すが、窒化珪素よりも熱的・機械的特性が勝る。サイアロン (SiAlONs) は 1971 年に日本人大山らによってはじめて発見された、いわゆるセラミックス合金であり、その直後 1973 年に米国人 Jack により $\text{AlN} - \text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の 4 元系図上に幅を持った領域、すなわち固溶体 ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 、ここで、 $0 < z < 4.2$) として整理され有名になった。その物性は基本的には窒化珪素と同様の傾向を示すが、窒化珪素よりも耐熱性、高温環境下での機械的強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性、さらに低熱膨張性、高剛性、耐食性に優れていることが材料科学的に判明し、金属産業で幅広く応用されることが期待されている。ただし合理的価格で製造できないため、現時点では大量生産には至っていない。

サイアロンの燃焼合成は低純度 Si、Al、 SiO_2 の混合粉を、10 気圧の窒素雰囲気下で着火すると自己伝播することから、高純度 Si を必要としない安価で省エネ型合成法として魅力的であるが、生成物であるサイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) を粉砕するのに多くのエネルギーを要するため実用化には至っていない。一方、SCS (Salt-Assisted Combustion Synthesis) 法は反応に参与しない食塩を混合するだけで昇華時 (NaCl の沸点 1738K、気化熱 257.73kJ) のガス圧によりナノ粒子が得られる最近流行の新型燃焼合成法である。

2. 研究の目的

本研究ではこの SCS 法をサイアロン合成に世界ではじめて適用し、その効果を実験的に調査することを目的とする。サイアロンは極めて硬い物質であることから、この方法により直接ナノ粒子が得られるならば粉砕のエネルギーが大幅削減でき、製造価格が半減し工業化が一気に加速することが期待できる。

3. 研究の方法

(1) 食塩添加量の最適化

食塩添加量の増大により断熱火炎温度は低下し燃焼波の伝播速度は低下する、最後は燃焼合成 (自己燃焼波伝播現象) は成立しなくなる。燃焼合成が可能な範囲でサイアロン製品の粒度分布が最も小さくなるように食塩添加量を決定する。

(2) 燃焼波伝播現象の直接観察

上記現象の観察を試みる。

4. 研究成果

(1) 3D ボールミルによる β -SiAlON の燃焼合成

3D ボールミルでは二つの軸が回転するため転動ボールミルとは異なる粉砕の機構をしている。そのため回転数の増加やボール径の増加が粉砕に及ぼす影響が転動ボールミルの場合と異なっている。そこで本研究では 3D ボールミル粉砕を二軸の回転数、ボール径をパラメータとして原料に与える影響を体系的調査し、その原料を燃焼合成することで種々の粉砕条件が燃焼合成反応の伝播、生成物の未反応 Si 量に与える影響を調査した。

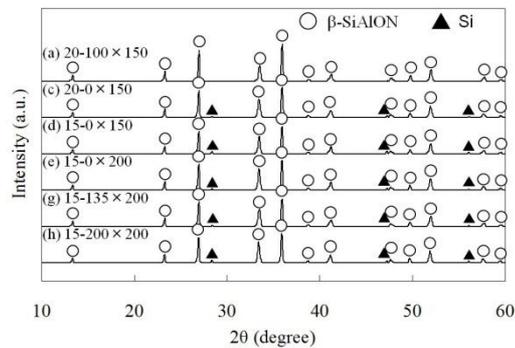


図1 XRD patterns of combustion-synthesized products under different milling conditions (ボール径 D (mm) - 上下回転速度 V_z (rpm) × 左右回転速度 V_r (rpm))

ボール径を増加させると粉砕性は低下した。1 軸のみの回転で回転数を増加させると粉砕性は低下した。回転比一定下で回転数を増加させると、粒径の減少に差異は見られなかった。 V_r に対して、 V_z を増加させると粉砕性は向上した。20-100 × 150 での生成物は未反応 Si の残留が見られなかった。

(2) 塩補助燃焼合成 β -SiAlON とその形状制御

1) NaCl の添加による β -SiAlON の燃焼合成。ここでは、 NaCl 添加による高純度 β -SiAlON の燃焼合成および NaCl の添加が反応へ及ぼす影響を調査した。

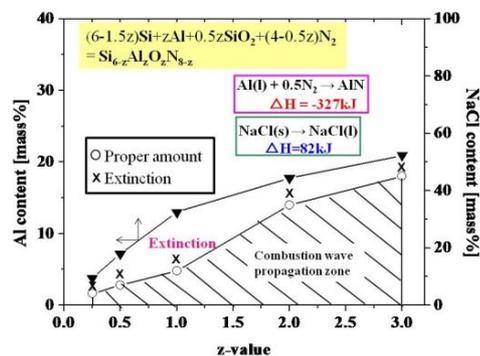


図2 Z 値における NaCl の最適添加量

図2に示すようにZ値の増加に伴い、高純度生成物を得るため必要なNaClの添加量は増加した。その原因は、サイアロンの燃焼合成反応の初期反応であるAlと窒素の反応が発熱反応であるため、過剰の熱量を吸収するNaClの最適添加量は増加した。

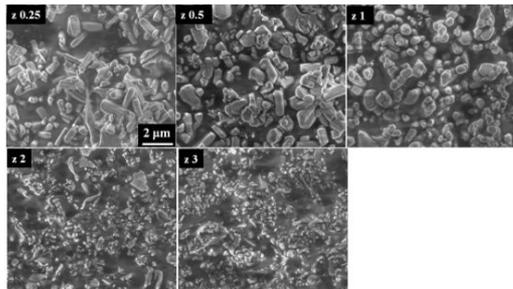


図3 Z値におけるSEM写真

NaClの添加により、均一に分散したサイアロン粒子が得られた(図3に参照)。NaClが反応物粒子間に介在することにより、反応物や生成物粒子同士の接触が阻害され、サイアロンの粒子凝集および成長を抑制する効果があることが判明した。また、Z値によって、異なる粒子形状が得られた。

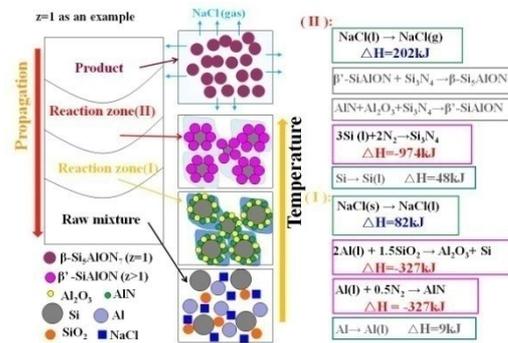


図4 -サイアロンの合成機構模式図

以上の結果により、-サイアロンの合成機構を図4のように仮定できる。まず、原料中Al融解温度が低いため、溶けて、 N_2 と反応し、AlNが生成する。また、 SiO_2 がAlと反応し、 Al_2O_3 とSiが生成する。二つの反応は発熱反応であるため、NaClはその熱量により融解される。温度が上がると、Siが溶けて、 N_2 と反応し、 Si_3N_4 がSiの表面で瞬間的に生成する。そして、Siの表面にあるAlNや Al_2O_3 と反応し、-サイアロン核がSi粒子の表面上に形成する。また、温度が上がると、Siの内部も窒化反応で Si_3N_4 となり、これが-サイアロン核と固溶することによって、目標とする-サイアロンが生成する。この反応プロセスにおける放出熱量は非常に大きく、液相NaClはその熱を吸収し、蒸発する。蒸発した塩はサンプルの外側に拡散する。過剰の塩を添加した場合、温度が下がりすぎて、反応が-サイアロンまで止まり、Siが残るとともに、生成したサイアロンのZ値は原料組成から考えるZ値よりも大きかったことがそ

の原因であった。

2) 塩の種類が -SiAlON 燃焼合成に及ぼす影響。

NaClと類似な塩化物 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 が -SiAlON の燃焼合成に及ぼす影響も調査した。

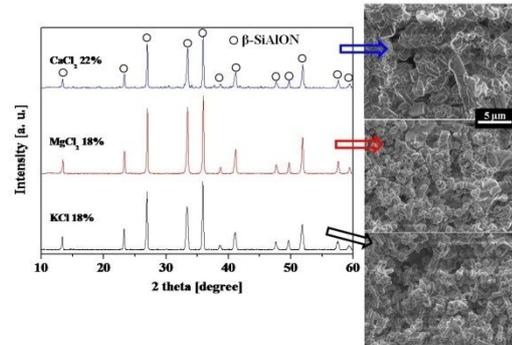


図5 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl の最適添加量と製品のSEM写真

異なる量の KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 を添加し、最適添加量を調査したところ、単相 -SiAlON を生成するためのそれぞれの塩の添加量は18, 18, 22 mass%であった。SEM観察は、塩の種類によって、生成したサイアロン粒子の形状が異なっていることを示した。

まとめ: NaClの添加により、高純度 -サイアロンの合成に成功した。塩化物の融解および蒸発は反応熱を吸収するため、Siの窒化反応が促進した。塩の種類によって、生成物粒子は異なった。NaClは他の塩と比べ、融解および蒸発の際の吸熱量が大きいいため、一番良い助剤であることが示された。

(3) 塩補助燃焼合成法による および -SiAlON 蛍光体合成の応用

Eu-dope サイアロン蛍光体は紫外から青色領域までの波長で励起し、緑色発光を示すと報告されている[1]。しかし、従来の製造法固相反応やガス還元窒化法では、出発原料の高純度 Si_3N_4 、AlNが高価であり、また反応が高温で長時間かかり、高エネルギー消費プロセスになる。そこで、本研究では安価な原料Si、Al、 SiO_2 を用い、塩補助燃焼合成法により、Eu-doped -SiAlON 蛍光体の合成を試みた。

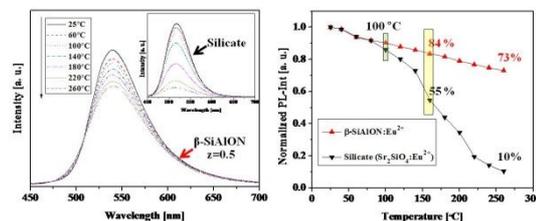


図6 サイアロンと市販シリケートの温度依存性比較

図6は本研究で合成したサイアロン蛍光体と従来品シリケートの温度依存性の比較結果を示す。温度を上げると、どちらでも発光強度が低下した。温度が100度以上の場

合、従来品は急激に発光効率が低下した。これに対し、サイアロン蛍光体は高温での効率低下が小さかった。このことから、本研究塩補助燃焼合成法による合成したサイアロン蛍光体は高温安定性に優れることを確認した。

まとめ：塩補助燃焼合成法により、単相 β -SiAlON:Eu²⁺ 緑色蛍光体、および Ca- β -SiAlON:Eu²⁺ 黄色蛍光体の合成に成功した。合成 および β -SiAlON 蛍光体は、高温安定性に優れることを確認した。

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)

[雑誌論文](計 7 件)

J. Niu, K. Harada, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Morphology control of β -SiAlON via salt-assisted combustion synthesis, *Ceramics International*, 査読有, **40** (2014), pp.1815-1820.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.082

J. Niu, T. Nakamura, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Reaction characteristics of combustion synthesis of β -SiAlON using different additives, *Chemical Engineering Journal*, 査読有, **241** (2014), pp. 235-242.
DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.030

J. Niu, K. Harada, S. Suzuki, I. Nakatsugawa, N. Okinaka, T. Akiyama, Fabrication of mixed α/β -SiAlON powders via salt-assisted combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, **604** (2014), pp.260-265.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.145

X. Yi, J. Niu, T. Akiyama, Thermodynamics Analysis on Combustion Synthesis of β -SiAlON, *Materials Science Forum*, 査読有, **787** (2014), pp. 383-386.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.787.383

J. Niu, X. Yi, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders, *Intermetallics*, 査読有, **35** (2013), pp.53-59.
DOI: 10.1016/j.intermet.2012.12.003

X. Yi, J. Niu, T. Nakamura, T. Akiyama, Reaction mechanism for combustion synthesis of β -SiAlON using Si, Al, and SiO₂ as raw materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, (2013), pp.1-4.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.170

J. Niu, G. Saito, T. Akiyama, A New Route to Synthesize β -SiAlON:Eu²⁺ Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *Applied Physics Express*, 査読有, **6** (2013) 042105.
DOI: 10.7567/APEX.6.042105

[学会発表](計 8 件)

鈴木翔太、秋山友宏：3D ボールミルを使った β -SiAlON の燃焼合成、一般社団法人日本鉄鋼協会、第 168 回秋季講演大会、ポスター発表、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2014.9.25。

牛晶、秋山友宏、原田和人、中津川勲、中田成、塩補助法による(+) β -SiAlON の燃焼合成、日本セラミックス協会、2014 年会ポスター発表、慶應義塾大学日吉キャンパス、東京、2014.3.17。

牛晶、秋山友宏、原田和人、中津川勲、中田成、塩補助法による β -SiAlON の燃焼合成および形態制御、日本セラミックス協会、第 26 回秋季シンポジウム、学生ポスターセッション、信州大学長野キャンパス、長野、2013.9.4。

牛晶、衣雪梅、秋山友宏、中津川勲、NaCl を助剤とした高純度サイアロンの燃焼合成、日本金属学会、第 152 回春期講演大会、一般講演(口頭発表)、東京理科大学、東京、2013.3.29。

牛晶、衣雪梅、秋山友宏、中津川勲、塩化ナトリウムを助剤としたサイアロン微粒子の燃焼合成、日本セラミックス協会、第 25 回秋季シンポジウム、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2012.9.20。

J. Niu, K. Harada, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON, 4th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX4), 長浜ロイヤルホテル、長浜、Japan, 2014. 5.25-28。

X. Yi, J. Niu, T. Akiyama, Thermodynamics analysis on combustion synthesis of beta-Sialon, The IUMRS International Conference on advanced Materials (IUMRS-ICAM), Oral presentation, Qingdao, China, 2013.9.22-26。

J. Niu, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Novel self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of β -SiAlON fine powders, SHS 2013 XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature

Synthesis, South Padre Island, TX, USA,
2013.10.21-24.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：サイアロンおよびその合成方法
発明者：秋山友宏,牛晶,衣雪梅,中津川勲
権利者：北海道大学
種類：特許
番号：2012-184782
出願年月日：2012.8.24
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 友宏 (AKIYAMA, Tomohiro)
北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・
教授
研究者番号：50175808

(2) 研究分担者

沖中 憲之 (OKINAKA, Noriyuki)
北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・
准教授
研究者番号：20250483