

氏名	リ ジン 李 進 LI JIN
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第 909 号
学位授与の日付	平成 25 年 9 月 4 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED SILICON CARBIDE FROM RICE HUSK (籾殻を用いたナノ構造炭化珪素の創製とそのキャラクターゼーション)
論文審査委員	主査 教授 藤 正 督 教授 太 田 敏 孝 准教授 安 達 信 泰 教授 王 峰 (北京化工大学)

## 論文内容の要旨

Silicon carbide (SiC) is an attractive ceramics due to its excellent physical and chemical properties. Compared with bulk SiC, nanostructured SiC especially one-dimensional (1D) SiC nanostructures, exhibits more excellent performance on their electrical, magnetic, optical, and chemically reactive properties, which make them to be an important source of advanced ceramics. Although various methods have been developed to synthesis of nanostructured SiC, more simple and low-cost approaches are still needed. In this study, the rice husk (RH), a prolific and low-cost agricultural byproduct, was used as the precursor to synthesise nanostructured SiC. The study is mainly organized as follows:

Chapter 1 introduces general background of SiC especially nanostructured SiC, including some synthesis techniques and their various applications. Moreover, the properties of RH and its various applications were introduced briefly. Based on the purposes that attempt to control the morphology of SiC in nanoscale and simplify the synthesis procedures, the goal of this study was established.

Chapter 2 describes a facile route to synthesise nanostructured  $\beta$ -SiC including particles and 1D nanostructures by direct pyrolysis of RH in argon atmosphere. The effects of pyrolysis temperature and duration on microstructure of  $\beta$ -SiC were investigated. The results revealed that a complete carbothermal reduction reaction was achieved at 1500°C for 4h or at 1600°C for 2h. The  $\beta$ -SiC obtained on the bodies of pyrolyzed rice husk (PRH) was mainly particles, as well as a small amount

of  $\beta$ -SiC whiskers. The  $\beta$ -SiC particles obtained at 1600°C for 2h had the smallest particle sizes of 100–200nm. On the other hand, 1D  $\beta$ -SiC nanostructures were obtained from the vapor deposited products formed on graphite crucible walls. The  $\beta$ -SiC/SiO<sub>2</sub> nanochains were synthesized at 1500°C for 2h. Pure  $\beta$ -SiC whiskers with diameter of ~160nm and tens of micrometers in length were obtained at 1500°C for 4h. As the pyrolysis temperature increased,  $\beta$ -SiC whiskers showed shorter length, larger diameter and lower density of stacking faults. It is found that the nanostructured SiC, especially the  $\beta$ -SiC whiskers is an excellent blue light emission material.

Chapter 3 reports an effective method to synthesize homogeneous and fine  $\beta$ -SiC nano-powders. In this method, phenolic resin was used as a liquid carbon source to mix with carbonized rice husk (CRH) powder and rice husk ash (RHA) powder, respectively, to act as the precursors for carbothermal synthesis of  $\beta$ -SiC. It was revealed that the adding amount of phenolic resin greatly influenced the microstructure of  $\beta$ -SiC. The  $\beta$ -SiC powder with particle sizes of 70–150nm was obtained from the precursor with the resin:CRH weight ratio at 0.5:1. On the other hand, the  $\beta$ -SiC powder with particle sizes of 90–170nm was synthesized from the precursor with C:Si molar ratio at 5:1.

Chapter 4 describes a simple and rapid route to synthesis of nanostructured SiC powders with using RH as the precursor. In this method, rapid carbothermal reduction reactions were achieved in a 2.45GHz microwave field in an argon atmosphere. The XRD patterns revealed that a complete carbothermal reduction reaction was achieved at 1300°C for 60min or at 1500°C for only 15min by microwave heating, resulting in  $\beta$ -SiC formation. The FE-SEM images showed that the  $\beta$ -SiC powders were mixtures of particles and whiskers. The  $\beta$ -SiC particles had diameters of 60–130nm and the  $\beta$ -SiC whiskers, which were several to tens of micrometers in length, had diameters of 110–170nm. Compared to the conventional heating method, the microwave heating method proved to be an efficient approach for synthesis of SiC in terms of energy and time saving, as well as for fabrication of nanostructured SiC.

Chapter 5 reports a simple and eco-friendly way to fabricate a novel  $\beta$ -SiC whiskers reinforced alkali-bonded SiC-based composite. The SiC-based composites were fabricated through a low temperature process with using inorganic binder that is suitable to replace the sintering process. The  $\beta$ -SiC powders (a mixture of particles and whiskers) were synthesized from CRH powder and the inorganic binder was prepared by dissolving the rice husk ash (RHA) in 5M KOH solution. It is revealed that the RHA:SiC weight ratio influence the strength and microstructure of the composites. As the RHA:SiC weight ratio increase to 3:7, continuous inorganic binder phase is formed. The  $\beta$ -SiC whiskers acts as the reinforcement of the composites. The  $\beta$ -SiC powder synthesized at 1600°C and 1700°C is beneficial to obtain the composites with higher strength due to the higher content of whiskers, which can be up to 60–80 MPa.

Chapter 6 describes the overall conclusions of the present work and the future directions for research. The techniques presented in this study provide a good foundation for the controllable synthesis of nanostructured SiC from RH.

## 論文審査結果の要旨

炭化珪素はその素晴らしい物理的・化学的特性により魅力的なセラミックあるいはセラミックス原料である。バルク状の炭化珪素と比較するとナノ構造の炭化ケイ素、特に一次元ナノ構造炭化珪素は、セラミック材料に応用する上で重要な電氣的・磁氣的・光学のおよび化学的活性な特性が優れている。このような背景から、微細な炭化珪素の合成方法が多く報告されている。しかしながら、それらの製造時のエネルギー消費は大きく、かつコストは高い。したがって、より簡便にそして低コストでの合成アプローチが求められている。そこで本研究では、炭化珪素の原料としてシリカおよびカーボン源がマイクロ単位で混在する農業副産物であるもみ殻を微細な炭化珪素の合成の前駆体として使うという発想に至り研究を行なっている。本論文は次の様な内容で構成されている。

第1章では炭化珪素(特に微細な炭化珪素)の一般的な研究背景について、従来の合成方法と炭化珪素に関する様々な物性や効果を紹介している。さらに、もみ殻の炭化珪素原料としての材料学的な魅力について説明されている。これらのおこを組み合わせて工夫する事で、ナノサイズ炭化珪素の形態の制御、そしてコストを減少する合成を容易にすることがこの研究の目的であることが示されている。

第2章ではアルゴン大気中でのもみ殻の直接的な熱分解による一次元ナノ構造と粒子を含む微細な $\beta$ 炭化珪素の簡便な合成手順を示している。マイクロ構造 $\beta$ 炭化珪素への熱分解の時間と温度の影響が検討されている。その結果、炭素熱還元反応が $1500^{\circ}\text{C}$ では四時間、 $1600^{\circ}\text{C}$ では二時間で達成されることを見出している。熱分解されたもみ殻を原料とし得られる $\beta$ 炭化珪素は、主に粒子で少量はウィスカー状の $\beta$ 炭化珪素である。二時間 $1600^{\circ}\text{C}$ で得られる $\beta$ 炭化珪素粒子は最小で $100\sim 200\text{nm}$ の粒径であることを確認している。一方、ナノ構造一次元 $\beta$ 炭化珪素は、炭素をつぼの壁に堆積した蒸気から得られた。 $\beta$ 炭化珪素とシリカゲルのナノ結合は二時間 $1500^{\circ}\text{C}$ で合成されている。長さ数十ナノメートル、直径 $160\text{nm}$ 以下の純粋なウィスカー状の $\beta$ 炭化珪素は四時間 $1500^{\circ}\text{C}$ で得られた。熱分解の温度を上昇させていくほどにウィスカー状の $\beta$ 炭化珪素の長さは短くなり、直径は大きくなっていることを見出している。そして、さらに低密度になっていることを確認している。また、ウィスカー状の $\beta$ 炭化珪素は素晴らしい青色の光を放出する材料となることを見出している。

第3章では効率的に均一で素晴らしい $\beta$ 炭化珪素ナノ粒子の合成方法について検討されていた。この方法では、 $\beta$ 炭化珪素の炭素熱合成のための前駆体として用いるため、フェノール樹脂が液体炭素源として炭化されたもみ殻の粒子ともみ殻灰の粒子個々に混合されていた。フェノール樹脂を加える量が $\beta$ 炭化珪素のマイクロ構造に大きく影響することが明らかにしている。 $70\sim 150\text{nm}$ の粒径の $\beta$ 炭化珪素粒子は樹脂：もみ殻の重量比が $0.5:1$ の前駆体から得られた。一方、 $90\sim 170\text{nm}$ の粒径の $\beta$ 炭化珪素粒子は $\text{C}:\text{SiO}_2$ のモル比が $5:1$ の前駆体の時合成されることを見出している。

第4章ではもみ殻を前駆体として使って微細な炭化珪素を簡便に早く合成するルートについて検討している。アルゴン大気中 $2.45\text{GHz}$ の電磁波の下で、急速炭素熱還元が達成されると結論づけている。X線解析パターンからマイクロ波加熱によって炭素熱還元反応が1時間 $1300^{\circ}\text{C}$ または15分 $1500^{\circ}\text{C}$ で完全に達成することが明らかにし、結果として従来法に比較して $\beta$ 炭化珪素構造が簡便に得られている。FE-SEM画像は $\beta$ 炭化珪素粒子が粒子とウィスカー状の混合物であると示した。 $\beta$ 炭化珪素粒子は直径 $60\sim 130\text{nm}$ でウィスカー状の $\beta$ 炭化珪素は長さが数 $10\mu\text{m}$ で直径は $110\sim 170\text{nm}$ であった。従来の加熱方法と比較するとマイクロ波加熱はエネルギーと時間が節約され、また微細な炭化珪素の合成に効率的な方法であると証明している。

第5章では革新的なウィスカー状 $\beta$ 炭化珪素を環境低負荷プロセスでバルク化することを検討している。具体的には炭化珪素を元とする複合体は自身の部分溶解部を無機結合剤として用い低温度で固化するプロセスを検討している。炭化されたもみ殻から合成される粒子とウィスカー状のものが混合された $\beta$ 炭化珪素粒子は $5\text{M}$ の $\text{KOH}$ 水溶液と混合し、部分溶解と再固化でバルク体を得ている。 $1600\sim 1700^{\circ}\text{C}$ で得られる $\beta$ 炭化珪素粒子から製造される炭化珪素を主とする複合体がもっとも機械的強度に優れ、最大 $90\text{MPa}$ になることを示している。

第6章では研究全体が総括され、今後の展望がのべられていた。

農業廃棄物であるもみ殻の特徴を活かした炭化珪素合成およびその応用は、安価な炭化珪素材料を得るだけでなく、環境低負荷で、かつ他の物質の創成にも応用可能であることから材料科学における工学的意義は大変大きい。よって、本論文は、博士(工学)の学位授与に相当する内容であると認められる。