



Title	Thermoanalytical study on the disproportionation reaction of silicon monoxide
Author(s)	間宮, 幹人
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169166">https://doi.org/10.11501/3169166</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	間 宮 幹 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 2 0 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学 位 論 文 名	Thermoanalytical study on the disproportionation reaction of silicon monoxide (一酸化ケイ素の不均化反応における熱分析的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 武居 丈彦  (副査) 教 授 竹田 精治 教 授 山中 高光 助教授 植田 千秋 助教授 大高 理

### 論 文 内 容 の 要 旨

赤外天体からはSiOによる吸収によるものと考えられる発光スペクトルには $10\mu\text{m}$ 付近に特徴的な吸収パターンが見られる。しかしながら、バルク状態でのSiOの性質には疑問点が多く存在する。研究内容としては、まず非晶質SiOにおける物性値の確定をし、次に高温無酸素雰囲気でのSiOの分解反応(不均化反応)の反応プロセスの解明、および生成するSiの初期結晶化過程の解析を行った。

実験にはナカライテスク製のSiO試薬を用いて行った。XRD測定によりこの試薬は非晶質試料であり、TG測定により組成が化学量論的であることを確認した。FT-IR測定によりSiOの分子構造を調べた。SiOは独自のIRパターンを示し、そこには特徴的な吸収として $9\mu\text{m}$ 付近のSi-O伸縮、 $22\mu\text{m}$ 付近のSi-O回転によるものと、 $7\mu\text{m}$ 付近の高い透過が見られた。しかしながら、Si-O-Siなどの長周期構造に由来するような吸収はほとんど見られなかった。電子状態を調べた結果、SiOは反磁性体であった。すなわち、SiOは不対電子を持たない構造であることがいえる。以上の結果からSiOはCOと同様の単分子構造を基本としているものと考えられる。

次に、SiO不均化反応過程の解析を行った。SiOは無酸素雰囲気 $800^\circ\text{C}$ 以上でSiとSiO<sub>2</sub>に分解することが知られている。XRD測定の結果、反応はまずSiのみが結晶化してきた後、SiO<sub>2</sub>がcristobaliteとして結晶化してくることがわかった。つまりこの反応は以下のような2段階のプロセスで進むことがわかった。

1. SiO (amorphous)  $\rightarrow$  Si (crystal) + SiO<sub>2</sub> (amorphous)
2. SiO<sub>2</sub> (amorphous)  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub> (cristobalite)

これらの差はSiとcristobaliteの結晶化に必要とされる核形成エネルギーに差があることを反映していると考えられる。しかしながら、 $1350^\circ\text{C}$ 以上では反応2. が加熱直後から始まり、両者の区別はほとんどできなくなる。

最後に、Si不均化反応を利用してSi結晶化過程の解析を行った。前述の反応1. を用いることによりSi結晶化を選択的に調べることができる。高分解TEM観察により $1000^\circ\text{C}-1\text{h}$ では4nm、 $1300^\circ\text{C}-1\text{h}$ では15nmほどのSiナノ結晶が出来ている事が見られた。XRD半値幅によりSiナノ結晶は各加熱温度において約2時間ほどで成長は止まり、その大きさは加熱温度により異なる値を示すことがわかった。また、XRD面積強度より生成量を見積もりArrhenius PlotによりSi結晶化の活性化エネルギーを求めた結果 $82.2\text{kJ/mol}$ となった。この値は非晶質Siからの値の約4倍であるがSiがSiO<sub>2</sub>中を拡散するエネルギーの約半分となっている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は宇宙空間に存在が推定されている一酸化シリコンについて、構造と物理的・化学的性質、とくに熱的安定性を明らかにしたものである。この物質は常温においては非晶質固体であるが、900℃以上では不安定化し、不均化反応によってシリコン超微粒子とシリカに分解する。動力学的解析により、この反応は再配列と拡散の中間的な機構で進行することが示唆された。以上の結果から本論文は博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認める。