

R1338

## 白色発光性 Si-O-C(-H)セラミックスにおけるケイ素近傍原子配置の解析

## Local atomic structure analysis of silicon in white PL Si-O-C(-H) ceramics

成澤 雅紀<sup>a</sup>, 与儀 千尋<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>b</sup>, 馬 光宇<sup>a</sup>, 外菌 洋樹<sup>a</sup>, 岩瀬 彰宏<sup>a</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Masaki Narisawa<sup>a</sup>, Chihiro Yogi<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>b</sup>, Guangyu Ma<sup>a</sup>, Hiroki Hokazono<sup>a</sup>, Akihiro Iwase<sup>a</sup>,  
Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

高架橋シリコーン樹脂微粒子の脱炭焼成によって得られる白色 Si-O-C(-H)セラミックス中の Si-K 吸収端に対して、XANES 測定を行った。原料微粒子中の Si 原子は、吸収端 1842 eV、ピーク位置 1845 eV を示し、全て同一の環境 (SiCO<sub>3</sub>) にあると考えられる。しかし脱炭後の白色セラミックスでは吸収端が低エネルギー側に伸びる一方、ピーク位置は SiO<sub>4</sub> に相当する 1847 eV にシフトしていた。脱炭焼成に伴う、Si 原子周辺での結合再配列反応の進行が示唆される。

Si-K edge XANES spectra of white Si-O-C(-H) ceramics, which were synthesized by decarbonization pyrolysis of densely cross-linked silicone particles, were measured. Spectrum of original resin corresponded to SiCO<sub>3</sub> local structures (edge: 1842 eV, peak: 1845 eV). On the other hand, spectra of white ceramics synthesized had edges at lower energy and peak positions shifted to 1847 eV. Decarbonization process was probably accompanied by redistribution reaction of chemical bonds around the Si atoms.

**Keywords:** Silicon oxycarbide, Si-K XANES, Decarbonization, Redistribution reaction

**背景と研究目的:** ネットワーク構造を有するシリコーン樹脂、もしくはケイ素系アルコキシド縮重合物の焼成によって合成される Si-O-Cセラミックスは耐熱コート、強化繊維、焼結用バインダーなど、主として安価な耐熱性セラミックス分野で研究が行われてきた。ほとんどの場合、得られる焼成物は余剰炭素を構造中に含む黒色であり、たとえば電気伝導度や高温クリープ時に見られる”硬化”現象などは、これら余剰炭素が形成するネットワークに左右されるところが大きい。しかし近年、この余剰炭素を低減し、白色性を高めた Si-O-CセラミックスがCVD法や前駆体法によって合成され、蛍光特性等についての研究が進められている。

一方、大阪府立大学の研究グループでは水素雰囲気下での脱炭焼成を適用することによって、可視光下で白色を呈する低炭素 Si-O-C(-H)セラミックスの合成に成功した [1,2]。含まれる炭素の絶対量はアルゴン雰囲気下で焼成した場合の 70-75%であり、水素量は 2-4 倍となる。紫外線照射下における発光性も見られる。なお、本白色セラミックスの比重、比表面積、化学組成 (H/C 比) などのマクロ物性は、各脱炭条件に応じて系

統的な変化を呈し、蛍光特性や耐酸化性もそれに対応する形で変化している。その一方、構造解析の観点からの情報は現在でも極めて乏しい。これは低炭素 Si-O-C(-H)セラミックスのアモルファス性が元来高いこと、強い蛍光性がラマン分光によるアプローチを妨げていること、また核スピン緩和が長時間を要するケースが多く、<sup>29</sup>Si NMR 解析において見かけのシグナル強度が微弱になりがちであることなど、複数の要因に根ざしている [3]。

Si-K 吸収端の微細構造に着目したスペクトル解析は、Si-O-C(-H)セラミックスにおいて系内に存在する全ての Si 原子の周辺環境に関して、数え落としのない、平等な情報を与える点において、高い意義を有する。

**実験:** シリコーン微粒子 (トスパール120) から、脱炭保持温度を 800、900、1000、1100°C として試料を調製し、それぞれ S800、S900、S1000、S1100 と名付け、XANES 測定に供した。各試料の詳細な合成法及びキャラクタリゼーションは、既報にて紹介されている [1-3]。Si-K 吸収端の XANES 測定は立命館大学 SR センター BL-10 で実施した。分光結晶には InSb (111) を用い、表面の影響を避け、試料深

部全体の情報を得るため、評価モードには部分蛍光収量法 (PFY) を採用し、測定・解析を行った。

**結果、および、考察：** Fig. 1 にS800-1100の4種の試料、およびその下に各標準サンプル (アモルファスシリカ、原料シリコン微粒子、 $\beta$ -SiC) のSi-K吸収端XANESスペクトルを示す。S800-1100、いずれもピーク位置1847 eV、ショルダー位置1845 eVを示すが、脱炭温度の上昇とともに、ショルダーに比してピーク強度が相対的に増大していることがわかる。また反対に吸収端の位置は、脱炭温度とともに低エネルギー側に伸びている。ただしS1100においても $\beta$ -SiCの吸収端位置である1840 eVには到達していない。基本的に原料樹脂では、Si原子の環境がほぼ同一であるのに対し、脱炭温度の上昇とともに、環境のばらつきが生じていることが示されている。互いの差をより詳細に比較するために、S800-1100のスペクトルと原料微粒子のスペクトルとを重ね書きし、さらに原料微粒子の吸収強度をスタンダードとして、差分をプロットした結果をFig.2に示す。重ね書きにおいて、1844 eVに見かけ上、交差点が現れることから、結果を半定量的に解釈すると、1845 eV位置での吸収強度の顕著な低下は原料微粒子において大半を占める $\text{SiCO}_3$ ユニットの数が大幅に低下していることに対応すると考えられ、一方、1847 eV位置での吸収強度の増大は、 $\text{SiO}_4$ ユニット数の増大に対応していると考えられる。また1842-1844 eV領域での吸収強度の増大や差スペクトルのピーク位置のシフトは、 $\text{SiC}_2\text{O}_2$ 、 $\text{SiC}_3\text{O}$ 、 $\text{SiC}_4$ 等の各ユニット数の増大に由来すると推測されるが、吸収端の絶対的な位置からみて、 $\text{SiC}_4$ ユニットの寄与は比較的小さいと思われる。

## 文 献

- [1] M. Narisawa et. al, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **85**, 724-726 (2012).
- [2] M. Narisawa et. al, *Scripta Materialia*, **69**, 602-605 (2013).
- [3] 成澤雅紀等, FC レポート (ファイナセラミックス協会), Vol. 32, No. 1, 16-21 (2014).

## 学会等発表

- [1] 馬光宇, 成澤雅紀, 岩瀬彰宏, 与儀千尋, 小川 雅裕, 太田俊明, "低炭素 Si-O-C(-H)セラミックスの高温耐環境特性評価"平成 25 年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 (ポスター発表) 【2013 年 11 月 28 日】
- [2] M. Narisawa, G. Ma, H. Hokazono, A. Iwase,

C. Yogi, M. Ogawa, T. Ohta, "Evaluation of High Temperature Stability of White Si-O-C(-H) Ceramics in an Inert Atmosphere", 4th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX4) 【2014 年 5 月予定】

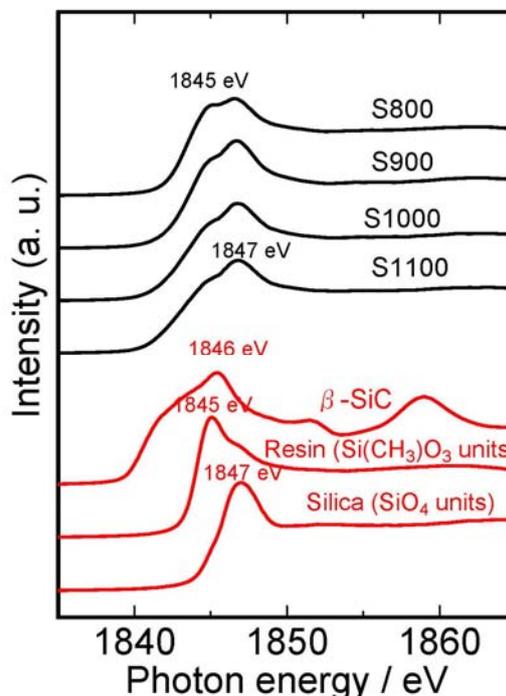


Fig. 1. Si-K edge XANES spectra of white Si-O-C(-H) ceramics and reference samples.

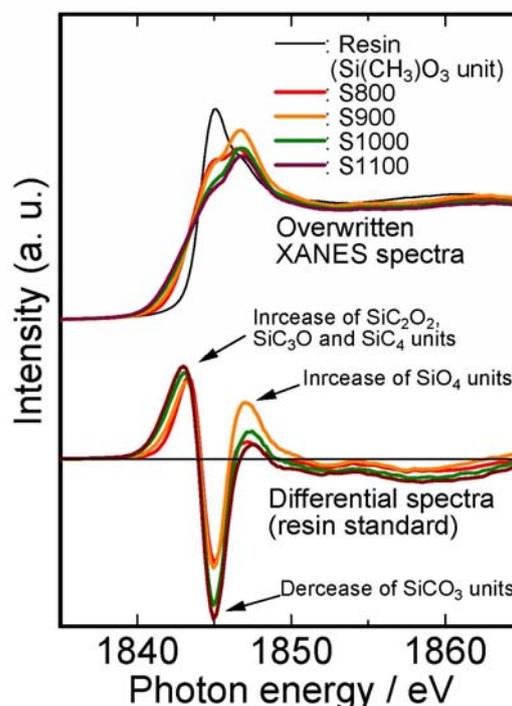


Fig. 2. Overwritten and differential XANES spectra of white Si-O-C(-H) ceramics with resin standard.