

R1522

## ポリカルボシラン微粒子由来の白色・発光性 Si-O-C(-H)セラミックスの合成における酸化不融化が及ぼす影響と構造評価

### Structural characterization of white PL Si-O-C(-H) ceramics derived from polycarbosilane particles under influences of oxidation curing

成澤雅紀<sup>a</sup>, 外菌洋樹<sup>a</sup>, 光原圭<sup>b</sup>, 小川雅裕<sup>b</sup>, 井上博史<sup>a</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>

Masaki Narisawa<sup>a</sup>, Hiroki Hokazono<sup>a</sup>, Kei Mitsuhashi<sup>a</sup>, Masahiro Ogawa<sup>b</sup>, Hirofumi Inoue<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>a</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

ポリカルボシラン微粒子に対して熱酸化不融化を施すことによって、酸素導入量の異なる有機ケイ素前駆体を調製した。800°Cおよび1100°Cでの水素脱炭により Si-O-C(-H)セラミックスを得た。生成物の白色性・発光性を観測し、FT-IR スペクトルと Si K-edge に関する X 線吸収端スペクトルから、発光性とアモルファス構造の関係性について検討を行った。基本的に SiCO<sub>3</sub> ユニットと SiO<sub>4</sub> ユニットの混在が発光に有利であり、SiC<sub>4</sub> ユニットの存在は阻害的に働く傾向が見られた。

Organosilicon precursors with various oxygen contents were prepared from thermal oxidation-cured polycarbosilane (PCS) particles, and Si-O-C(-H) ceramics were obtained from these precursors by decarbonization reaction at 800°C and 1100°C. Whiteness and PL properties of the obtained products were estimated and their structures were evaluated in terms of FT-IR and Si K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra. Intrinsically mixture states of SiCO<sub>3</sub> and SiO<sub>4</sub> units were favored to obtain strong PL materials, whereas existence of SiC<sub>4</sub> units had negative effect on PL properties.

**Keywords:** Silicon oxycarbide, Polycarbosilane, Oxidation curing, Decarbonization reaction, Si K-XANES

**背景:** ポリカルボシラン (Polycarbosilane: PCS) は Si-C 主骨格から成る有機ケイ素高分子であり、炭化ケイ素系セラミックス繊維の前駆体として、広く知られている[1]。特に熔融紡糸、電子線不融化、水素脱炭を組み合わせたプロセスは、繊維耐熱性の向上に有効であることが知られ、近年、多大な注目を集めている。一方、我々は近年、主骨格が Si-O の繰り返し単位から成るポリシロキサン系の前駆体に対し、水素脱炭焼成を施した場合、白色性に富むとともに近紫外励起によって PL 特性を示す特異なアモルファスセラミックスを得ることに成功した[2]。本合成法をベースとして、一般には水素脱炭時に黒色の生成物を与える PCS 前駆体でも、微粒子化、酸素導入後に脱炭焼成を行うことで白色化および発光性に至るのではないかと考えた。PCS 前駆体から一連のプロセスを経て得られる Si-O-C(-H)セラミックスについて、脱炭焼成後の白色化、発光性、セラミックス収率、Si-C 結合の切断、Si-O 結合の生成、Si 原子周りの

局所構造について調査した。白色性や発光性に対するアモルファス構造の影響を、特に Si-O 結合と Si-C 結合の量比の観点から見積もることを目的としている。

**実験:** 前駆体としては日本カーボン製 PCS (NIPUSI TYPE A、化学組成: SiC<sub>1.87</sub>H<sub>1.45</sub>O<sub>0.02</sub>) を用いた。再沈・真空乾燥によって得られた PCS 粒子約 0.3 g に対し、乾燥空気流通下で、一定温度 (200, 240, 290, 340, 400°C) まで昇温し、そのまま 10 h 保持することによって、熱酸化不融化を行った。さらに各不融化粒子に対して、水素流通下 800°C 1h 保持、あるいは 1100°C 3h 保持を行うことによって、各前駆体あたり 2 種の Si-O-C(-H)セラミックス粒子を得た。白色性や UV 光 (350-360 nm 領域) 下での発光性を観察し、構造について、FT-IR スペクトルおよび Si K-edge XANES スペクトルの測定を行った。XANES 測定は立命館大学 SR センター BL-13 で実施し、分光結晶には InSb (111) を用いた。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：** 熱酸化不融化により、いずれも粒子質量は増加しているが、特に 200°C (10.9%)、および 340°C (11.0%) での質量増加が著しい。200°C 不融化で重量増加が著しいのは、OH 基の残存、340°C 熱酸化の重量増加は Si-CH<sub>2</sub>-Si 主鎖構造の断裂酸化によるものと考えられる。熱酸化後にさらに脱炭焼成を行った後の外観、発光性を Table 1 にまとめた。800°C 脱炭の段階では、いずれも白色であり、有意な差は認められないが、1100°C 脱炭では、240°C 酸化を経た焼成物は黄色となり、400°C 酸化を経た焼成物は灰色を示した。また紫外照射下での発光については、290°C、340°C、400°C 不融化物について見られるが、中でも 340°C 不融化が高い発光性を示した。発光性は 1100°C 脱炭でも維持されているが、800°C 脱炭に比べて、強度自体は微弱となる。

Table 1. Apparent colors of Si-O-C(H) ceramics.

Curing Temp.	200°C	240°C	290°C	340°C	400°C
800 °C decarb.	white (no PL)	white (weak blue)	white (weak blue)	white (blue)	white (partly blue)
1100C decarb.	brown (no PL)	yellow (no PL)	white (weak brown)	white (white)	grey (weak grey)

( ) : PL color under 360-360 nm UV

800°C 脱炭時に高い発光性を示すサンプルに関して、FT-IR スペクトルを測定した結果を Fig.1 に示す。最も高い発光性を示すサンプルでは 1100 cm<sup>-1</sup> ピークと 800 cm<sup>-1</sup> の強度比が 0.28 であり、これは既報のポリシロキサン系前駆体 800°C 脱炭時に観測されるピーク強度比 0.26 と近い。またこれらのスペクトルはいずれも、880 cm<sup>-1</sup> にショルダーを有している。1100°C 脱炭でも、このショルダーは完全には消失せず、ピークの平坦化という形で残存している。水素脱炭のケースにおいて一般に強く表れることから、Si<sub>3</sub>CH ユニットの Si-C 結合に帰属される可能性が高い。

同じく発光性を維持する三種の脱炭焼成物の XANES スペクトルを Fig. 2 a), b) に示す。800°C 脱炭焼成においては、基本的に SiO<sub>3</sub>C ユニットと SiO<sub>4</sub> ユニットが混在していることが分かった。290°C では、吸収端が低エネルギー側に位置し、SiC<sub>4</sub> ユニットが幾分混在しているものと思われる。その一方、比較的発

光性が低く、不均一である 400°C 不融化では SiO<sub>4</sub> ユニットが大半を占めていることが分かった。

文 献

[1] M. Takeda et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1063-9 (2000).  
 [2] M. Narisawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 724-6 (2012).

学会等発表

[1] 外菌洋樹、成澤雅紀、井上博、小川雅裕、太田俊明  
 第 28 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (9 月、富山)  
 [2] M. Narisawa, H. Hokazono, A. Iwase, H. Inoue, M. Ogawa, T. Ohta  
 The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia: APMA2015 (Nov. 8-10th, 2015, Kyoto, Japan)

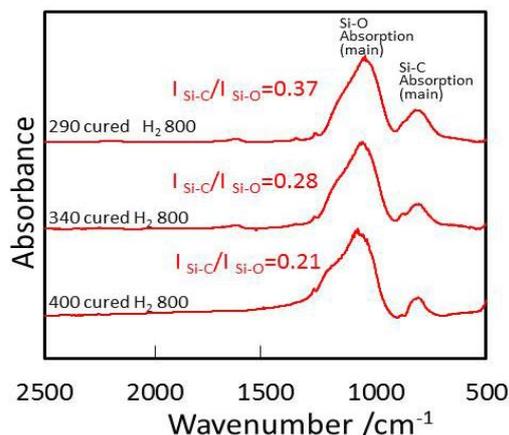


Fig. 1. FT-IR spectra of H<sub>2</sub> 800 with various curing conditions.

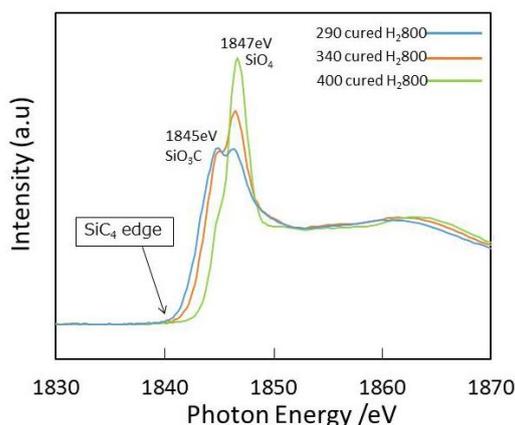


Fig. 2. Si K-XANES spectra of H<sub>2</sub> 800 with various curing conditions.