

R1552

ポリカルボシラン由来の発光性繊維におけるケイ素近傍原子配置の解析

Local atomic structure analysis of silicon in photoluminescence ceramic fibers derived from polycarbosilane

成澤雅紀^a, 外菌洋樹^a, 光原圭^b, 小川雅裕^b, 井上博史^a, 太田俊明^bMasaki Narisawa^a, Hiroki Hokazono^a, Kei Mitsuhashi^a, Masahiro Ogawa^b, Hirofumi Inoue^b, Toshiaki Ohta^a^a大阪府立大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター^aGraduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

ポリカルボシラン (PCS) 繊維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 PCS 不融化繊維を調製し、水素脱炭を行うことによって、Si-O-C(-H)セラミックス繊維を得た。800°C 水素脱炭繊維はいずれも白色性であり、特に 290°C 熱酸化不融化処理を経たものは発光性にも優れていた。しかし Ar 中焼成物、1100°C 水素脱炭物は黒色となり、発光性を示さなかった。Si K-edge に関する X 線吸収端 (XANES) スペクトルから、繊維形状の場合も、基本的に SiCO₃ ユニットと SiO₄ ユニットの混在が発光性に有利であることが分かった。

Polycarbosilane (PCS) fibers with various oxygen contents were prepared from melt-spun PCS fibers by oxidation curing, and Si-O-C(-H) ceramic fibers were obtained from these cured fibers by decarbonization reaction using hydrogen. All the fibers obtained after decarbonization at 800°C exhibited white colors, and the fibers derived from the 290°C cured fiber exhibited excellent PL properties. The fibers decarbonized at 1100°C, however, exhibited black color as well as those obtained in an Ar atmosphere at 800°C. Analysis by of Si K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra indicated that mixture states of SiCO₃ and SiO₄ units were favored to achieve strong PL even in the case of the fiber materials.

Keywords: Ceramic fiber, Silicon oxycarbide, Polycarbosilane, Photoluminescence, Si K-XANES

背景: これまでに我々は Si-C を主骨格とするポリカルボシラン (Polycarbosilane: PCS) を前駆体に用いた場合でも、適切な酸素導入法を選択すれば、水素脱炭焼成後に、白色性、発光性に富むセラミックスを得ることができることを報告してきた。一方、PCS は元来、熔融成型性や有機溶媒への溶解性に優れ、前駆体段階での細径繊維への紡糸が可能であることから、現在、超耐熱性セラミックス繊維の原材料として、広く活用されている。ただし PCS から紡糸・電子線照射・水素脱炭を経て合成された繊維 (Hi-Nicalon S) は極めて高い耐熱性や強度を有する一方、概して黒色であり、光学特性に関して注目される要素には乏しかった[1]。本研究ではこれまでに得られた知見に則り、PCS の熔融紡糸繊維に対して、200°C 以上の高温領域における熱酸化不融化、さらに水素脱炭焼成を行うことによって、発光性繊維を合成する試みを行った。

実験: 前駆体繊維としては日本カーボン製

PCS からの熔融紡糸繊維 (平均直径 20 μm) を用いた。紡糸繊維約 0.5 g に対し、乾燥空気 300 ml/min を流通させた環境で、昇温速度 5°C/h で熱酸化温度まで昇温し、そのまま 10 h 保持した。なお、最終保持温度は 240, 290, 340°C とした。不融化繊維約 0.5 g に対し、水素を 500ml/min で流通させた環境で、脱炭焼成を行った。脱炭条件は昇温速度 200°C/h、最終熱処理温度 800°C、1100°C とし、保持時間は 800°C で 1 h、1100°C で 3 h とした。また焼成雰囲気での比較をおこなうため、アルゴン雰囲気下、800°C での焼成も行った。得られた試料について、UV 光下における外観観察、Si K-edge XANES スペクトル測定から構造評価を行った。

結果、および、考察: 焼成繊維の UV 光下における外観を比較した結果を Fig.1 に示す。800°C 脱炭繊維はいずれも発光性を示すが、中でも 340°C 熱酸化不融化を経て得られた繊維

は特に白色性が高く、発光性にも優れていた。ただし 1100°C 水素脱炭焼成を行ったサンプルは黒色となった。これは繊維径が比較的大きいため、繊維中心部で脱炭が十分進行しなかったためと思われる。一方、Ar 雰囲気下、800°C 焼成繊維も黒色であり、熱酸化不融化による酸素導入だけでは、白色に至らず、水素脱炭焼成が白色性の維持・発光付与には必要不可欠であることが分かった。

不融化を行った各 PCS 繊維の XANES スペクトルを Fig. 2 (a)、水素脱炭焼成を行った後の XANES スペクトルを Fig. 2 (b) に示す。不融化温度の上昇とともに、エッジ、ピーク的位置とともに、高エネルギー側にシフトしており、290°C 以上の不融化温度では、 SiO_4 ユニットが生成していることが示唆される。水素脱炭焼成を行った場合、発光性を有する繊維では 1844 eV の SiO_3C ユニットと 1847 eV の SiO_4 ユニットが混在しているのに対し、発光性を示さない繊維は、 SiO_4 ユニットがその他のユニット数を大きく優越している。繊維形状の場合、物性全般に、表面と内部の状態が異なるが、熱酸化と水素脱炭の組み合わせは繊維形状においても、繊維特性の制御に有効に働くことが示された。

文献

[1] M. Takeda et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1063-9 (2000).

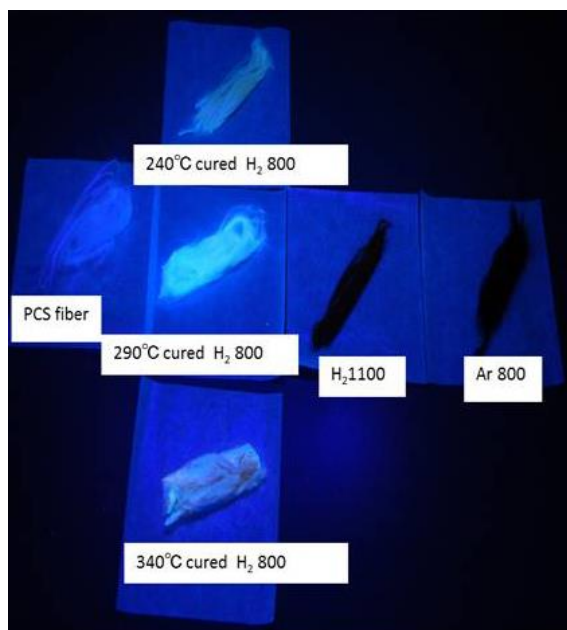


Fig. 1. Si-O-C(-H) fibers derived from oxidation-cured PCS fibers.

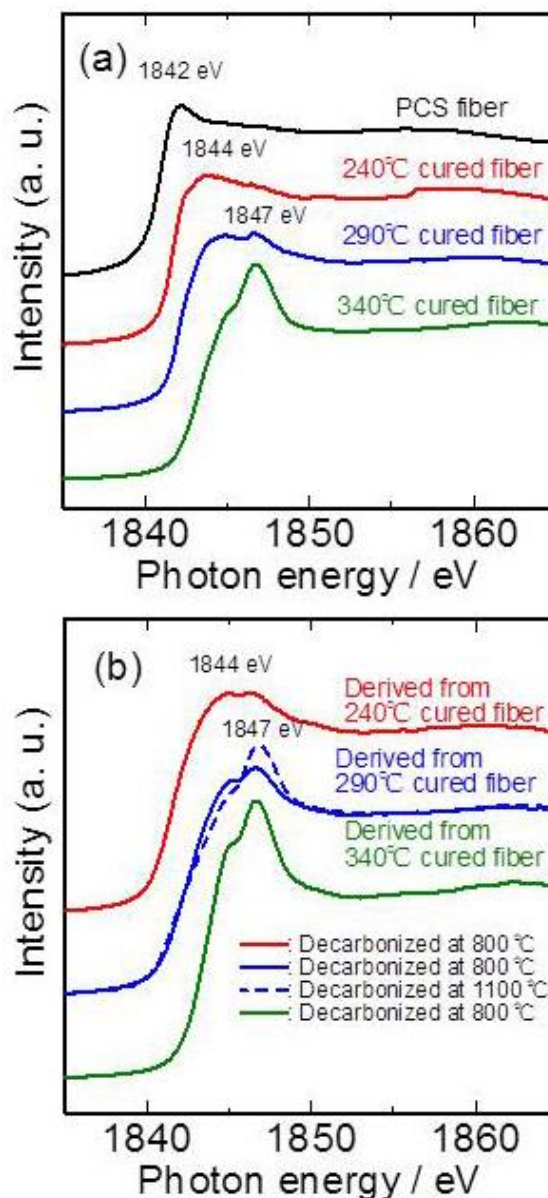


Fig. 2. Observed Si K-edge XANES Spectra; (a) Oxidation cured fibers, (b) Si-O-C(-H) fibers derived from the cured fibers.