



## 機能性シリコンオキシカーバイドの構造解析

所属	大阪府立大学工学研究科	ビームライン	BL05
利用者氏名	成澤 雅紀	利用分野	産業分析
利用年度	2014,2015年度	活用技術	X線吸収分光

### 利用成果の概要

側鎖や主鎖構造の異なる4種のポリシロキサン系前駆体を水素流通下で焼成し、セラミックス化過程を調べるために、焼成条件に対応したSi原子周辺の配位構造に関するXANESスペクトル解析を行った。

主鎖にケージ構造を多く有し、さらにフェニル基を側鎖に有する前駆体の場合、比較的低温領域である500～600℃で質量減少が起こり、それとともに紫外線照射下での発光性が見られた。同温度領域でフェニル基が消失し、さらに焼成温度が高くなるにつれてケージからネットワーク構造への構造変化が緩やかに進行する。しかしながら個々のSi原子周辺のSi-O結合とSi-C結合の再配列反応は、さらに高い温度領域である700～800℃で進行し、焼成物の黒色化と一時的に獲得した発光性の衰退が観測される。

一方、高度に架橋したネットワーク型構造を有する前駆体の場合、質量減少、発光性の獲得、さらにSi-O結合とSi-C結合の再配列反応などの変化が、700～800℃の温度域でほぼ同時に進行することが分かった。

#### <利用目的>

ナノ繊維やセラミックフォームなど、複雑な形状を有するSi-O-Cセラミックスの製造に関して、シリコン樹脂の粘弾性的性質を利用したプロセスが、これまでに数多く調査、報告されている。従来は安価な耐熱構造材用途が主として期待されてきたが、近年、Li吸蔵特性、電気伝導度の雰囲気依存性を利用したガスセンサー、あるいは近紫外照射による白色性の高い発光などの特異な機能が発見され、研究が進められている。しかしながら前駆体から最終段階にいたる各プロセスに関して、その構造についての分子的描像を得ることは極めて困難である。特に本研究グループが開発した水素脱炭焼成法によって合成されたSi-O-C(-H)セラミックスは、アモルファス性の高さ、極めて長大な核スピン緩和時間、および広い励起波長領域における発光性など、スペクトルの取得、解析を妨害する要素を多々含んでいる。その中でX線吸収端解析によるアプローチは系内の該当原子全てに対して、数え落としのない平等な情報を与えるという点において、極めて強力と考えられる。

#### <実験方法>

4種のシリコン樹脂(Tospearl 120、YR 3370、MK resin、H44 resin)(組成・特性、Table 1)について、各1gをアルミナボート(SSA)に測り取り、SSAアルミナチューブ炉中、水素流通下(500 ml/min)で、400～900℃(H44は1100℃含む)にて焼成を行った。昇温速度は200℃/h、各温度で1h保持した後、水素流通下、炉冷して常温まで戻し、サンプルを取り出した。生成物に対して、質量残存、紫外等照射下での発光性の外観観察を行い、FTIRスペクトル、およびSi K吸収端に関するXANESスペクトルの測定、解析を行った。XANESスペクトルについては、ニュースバル放射光施設 BL05を用いて行った。

## 〈実験結果〉

Fig.1およびFig.2 (a)、(b)に、脱炭焼成後の質量残存率、および取り出したのちの可視光、紫外光照射下での外観観察結果を示す。もともとネットワーク形成が進んでいるTospearl 120では、700~800 °Cの範囲での質量減少が目立ち、それとともに発光性も獲得されている。しかしながら、H44においては、500~600 °Cにおける質量変化が著しく、発光性の獲得温度も600 °Cに低下している。さらに800 °Cでは焼成サンプルは黒色となり、発光性も失われる。H44焼成物のFTIRスペクトルを結果をFig.3 (a)に示す。比較参照としてTospearl 120のスペクトルをFig.3 (b)に示す。H44では前駆体の段階で、Si-O-Si伸縮振動の中で1130 cm<sup>-1</sup>のピーク強度が1030 cm<sup>-1</sup>の強度よりも大きく、ケージの成分が多く残っていることを示している。500~600 °Cにかけて、フェニル基に帰属される吸収帯が消失しているが、1130 cm<sup>-1</sup>と1030 cm<sup>-1</sup>の相対強度比には、さほど変化が見られず、800 °Cになって初めて、1030 cm<sup>-1</sup>のピーク強度が主要な成分を占めるようになる。同様の焼成物のSi K吸収端について、XANESスペクトルの測定結果をFig.4 (a)、(b)に示す。700 °Cにおいて、1847 eVにわずかなショルダーが現れるが、ピーク位置、およびエッジの立ち上がりには、ほとんど変化が見られない。800 °Cでは本来のピーク(1845 eV)が顕著に低下するとともに、エッジも大幅に低エネルギー側にシフトしている。このようなシフトはSi周辺の原子配置に組換えが進行していることを示している。H44において、本温度領域で黒色化が進行するのは、Si原子周辺の構造の組換えが、余剰炭素のドメインとしての排出・分散をもたらしているためと考えられる。またH44焼成物に関して、Li吸蔵特性の評価を行ったところ、アルゴン中焼成物(収率66.6%)において、初回充電 1030 / mAg-1・初回放電 640 / mAg-1という値が得られた。一方水素中焼成物(収率61.3%)においては、初回充電 1020 / mAg-1・初回放電 630 / mAg-1という値が得られた。余剰炭素の量に差があるにも関わらず、ほぼ同等の吸蔵特性を示すことから、Li吸蔵にはSi周辺の原子配置が主要な役割を果たしているものと推定される。

## 〈今後の見通し〉

クラーク数が高い元素のみから構成されるSi-O-C(-H)セラミックスは、炭素、シリカ、炭化ケイ素など、類似する元素構成から成る各化合物の特徴を併せ持つ(透明性と耐熱性、発光性と強度など)とともに、各材料の弱点を補うポテンシャルを秘めた新規な素材に位置づけられる。特にシリコーン樹脂を一次原料に用いる安価性は工業材料とした場合、産業全体への多大な波及効果を期待させるものである。反面、表面に現れる種々の物理的機能に関して、そのメカニズム解明に必要な「構造解析」は現状、非常な困難性に直面している。放射光の利用によって得られる軽元素のXANESスペクトルの解析は、アモルファス構造中に散在するSi-C結合と近接の構造に関して、鋭敏な情報を与えることから、材料の合理的開発の指針として多大な貢献を成しうるものである。

<図面等>

Table1. Properties of various silicone precursors with silsesquioxane-like structures.

Sample	Softening temperature	Side groups	Chemical composition
Tospearl 120 (Momentive)	Not softened	Methyl	$\text{SiO}_{1.66}\text{C}_{1.00}\text{H}_{3.36}$
YR3370 (Momentive)	100-120 °C	Methyl	$\text{SiO}_{1.38}\text{C}_{1.22}\text{H}_{3.67}$
MK resin (Wacker)	45-60 °C	Methyl	$\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)_{0.9}(\text{OR})_{0.6}$ (OR: OH or $\text{OC}_2\text{H}_5$ )
H44 resin (Wacker)	50-90 °C	Methyl and Phenyl	$\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)_{0.8}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0.2}(\text{OR})_{0.7}$ (OR: OH or $\text{OC}_2\text{H}_5$ )

Momentive: Momentive Performance Materials Japan  
Wacker: Wacker Chemie AG

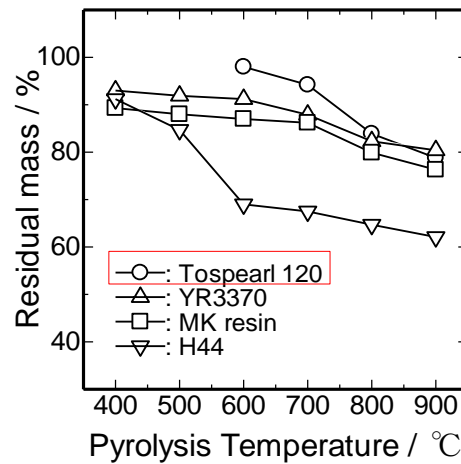


Fig. 1. Residual mass of various silicone resin precursors after pyrolysis in a  $\text{H}_2$  gas flow.

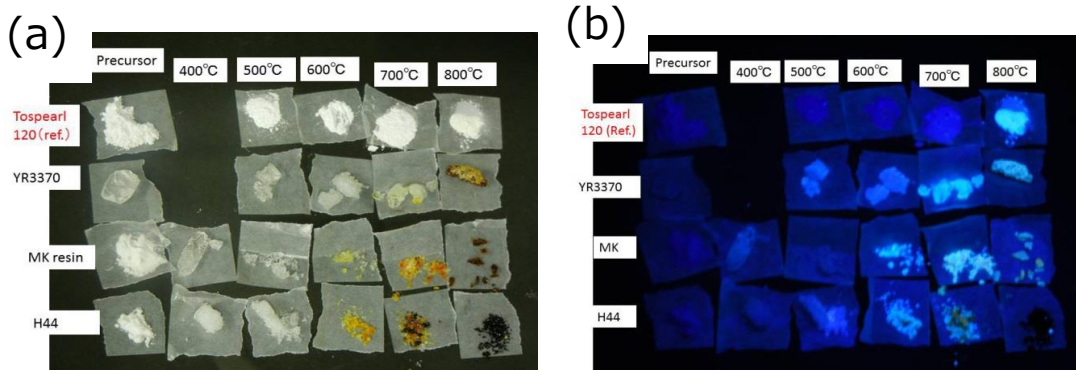


Fig. 2. Photo images of the Si-O-C(H) products pyrolyzed in a  $\text{H}_2$  gas flow; (a) under visible light, (b) under UV light.

<図面等>

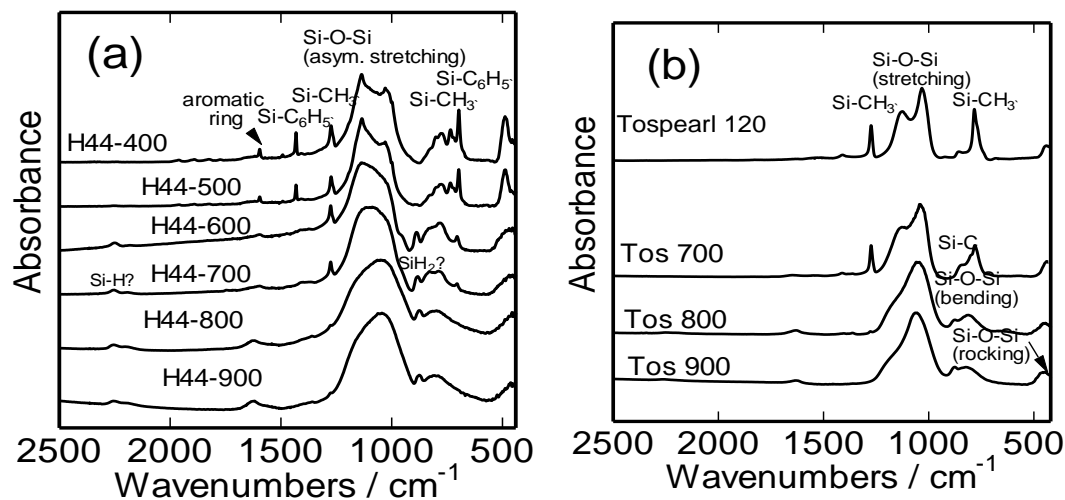


Fig. 3. FT-IR spectra of the Si-O-C(H) products pyrolyzed in a H<sub>2</sub> gas flow; (a) H44 precursor, (b) Tospearl precursor (reference).

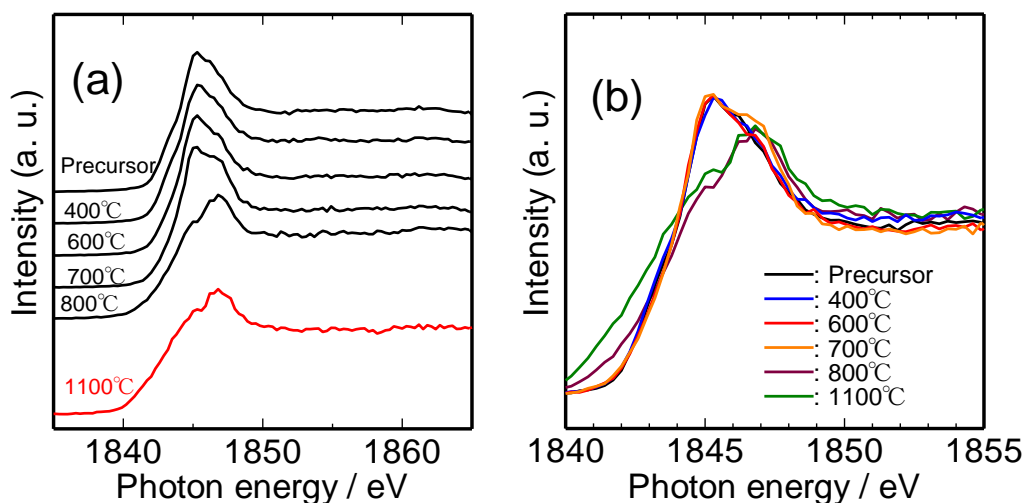


Fig. 4. XANES spectra of Si K-edge; (a) H44 products obtained in a H<sub>2</sub> gas flow, (b) Expanded and overwritten spectra of the same samples.

問い合わせ先

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所  
ニュースバル放射光施設 共用促進室

〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都1-1-2  
TEL : 0791-58-2543 FAX : 0791-58-2504  
E-mail : kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp