

平成30年6月18日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21067

研究課題名(和文) ホウ酸 ポリオール縮合物繊維からの組織構造形成をもたらすセラミックス繊維の作製

研究課題名(英文) Fabrication of fibrous boron carbide from condensed boric acid-polyol product fiber

研究代表者

撻上 将規 (KAKIAGE, Masaki)

信州大学・先鋭領域融合研究群国際ファイバー工学研究所・助教(特定雇用)

研究者番号：90567249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電界紡糸法を用いて作製したホウ酸 ポリビニルアルコール(PVA)縮合物繊維を用いて、ホウ酸 PVA縮合物繊維の不織布形態を反映した不織布状の酸化ホウ素(B2O3) 炭素構造体(炭化ホウ素(B4C)前駆体)繊維を得ることができた。このB2O3 炭素構造体繊維を焼成したところ、数 μm の微粒子が連結した形態をもつB4Cが観察された。これは繊維化しないホウ酸 PVA縮合物粉末から得られるB4C粒子とは全く異なる形態であり、前駆体であるB2O3 炭素構造体の繊維形態を反映していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A condensed boric acid (H3B03)-poly(vinyl alcohol) (PVA) product fiber was prepared by electrospinning. A boron carbide (B4C) precursor prepared from the condensed H3B03-PVA product fiber by thermal decomposition in air had fibrous form and the microstructure consisted of highly dispersed boron oxide (B2O3) and carbon components. The morphology of B4C synthesized from the fibrous precursor exhibited characteristic connected fine particles.

研究分野：化学

キーワード：炭化ホウ素 前駆体 縮合物 繊維 ポリビニルアルコール ポリオール 電界紡糸 熱炭素還元

1. 研究開始当初の背景

炭化ホウ素 (B_4C) は優れた物性 (高融点、低密度、高硬度、耐摩耗性、化学的安定性) および機能性 (中性子吸収能) を有する非常に有望な非酸化セラミックス材料である。 B_4C の工業的製法として酸化ホウ素 (B_2O_3) の熱炭素還元法 ($2B_2O_3+7C \rightarrow B_4C+6CO$) が最も多く用いられるが、生成物は粉末で得られる。 B_4C は難焼結性かつ高硬度であるため、粉末から繊維などの形態形成はほぼ不可能である。よって、これまで熱炭素還元法では形態特性を有する B_4C は得られていない。繊維のような形態特性をもつ B_4C の合成法として、ボラン系のプレセラミックスポリマーを用いる高分子前駆体法がある。しかし、原料となるボラン系ポリマーは複雑な合成を必要とするために高価である、毒性が高い、また得られる B_4C は基本的に非晶質である、などの欠点がある。

研究代表者は、有機化合物を炭素源とする熱炭素還元法による B_4C 粉末の低温合成に取り組んできた。まず、ホウ酸と複数のヒドロキシ基をもつ有機化合物 (ポリオール) の縮合によりホウ酸エステル (B-O-C) 結合を形成することで、ホウ素源と炭素源を分子レベルで分散させる。さらに、ホウ酸 - ポリオール縮合物に対して不活性雰囲気下での焼成前に大気中での熱分解操作を導入することで反応に余剰な炭素を除去し、フリーカーボンの残存を抑制した。また、平成 24~25 年度科学研究費助成事業・若手研究 (B) (JP24750198) において、ホウ酸 - ポリオール縮合物を大気中で熱分解することで得られる B_2O_3 と炭素からなる活性前駆体 (B_2O_3 - 炭素構造体) のナノ構造を制御することで、 $1200^\circ C$ の低温 (工業的な熱炭素還元法では $2000^\circ C$ 以上が必要) で残存フリーカーボンをほとんど含まない結晶性 B_4C 粉末を合成することに成功している。

2. 研究の目的

本研究では、ホウ酸 - ポリオール縮合物のもつ成形加工性に着目した。ホウ酸 - ポリオール縮合物の紡糸により前駆体繊維を得ることができれば、研究代表者の開発した手法をもとに熱炭素還元法により B_4C 繊維が得られる可能性がある。本研究では、ホウ酸 - ポリオール縮合物の成形加工性を利用することで、これまで工業的製法 (熱炭素還元法) では不可能であった B_4C の形態制御を目指す。ホウ酸 - ポリオール縮合物を繊維化することで形態機能性を備える B_4C の作製を目的とした。

まず、様々な紡糸法およびポリオールを用いてホウ酸 - ポリオール縮合物の繊維化を検討する。得られた縮合物繊維を大気中で熱分解することで B_4C 前駆体となる B_2O_3 - 炭素構造体繊維を作製する。これを焼成することで、工業的製法の発展的手法での B_4C 繊維の作製に取り組む。

(1) ホウ酸 - ポリオール縮合物繊維の作製
各種紡糸法を用いてホウ酸 - ポリオール縮合物の繊維化を検討する。

(2) B_2O_3 - 炭素構造体繊維の作製

(1) で得られた縮合物繊維を大気中で熱分解することで、 B_2O_3 - 炭素構造体繊維を作製する。

(3) B_4C の合成とその形態評価

(2) で得られた B_2O_3 - 炭素構造体繊維を活性前駆体として不活性雰囲気下で焼成することで、繊維状の B_4C の作製を目指す。

3. 研究の方法

本研究の基本的なフローチャートを図 1 に示す。本研究では、ホウ酸 - ポリオール縮合物繊維の作製、 B_2O_3 - 炭素構造体 (B_4C 前駆体) 繊維の作製および繊維状前駆体からの B_4C の生成とその形態について調査を行った。

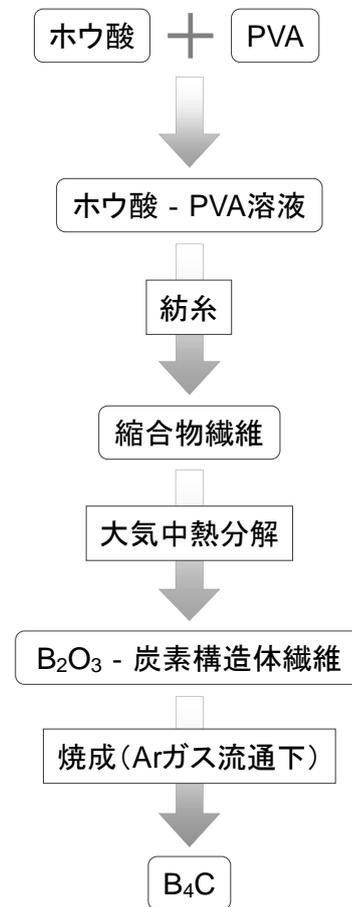


図 1 基本的なフローチャート。

ポリオールとして高分子ポリオールであるポリビニルアルコール (PVA) を用いた。ホウ酸 - PVA 水溶液あるいはジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液を調製し、乾式紡糸または電界紡糸 (エレクトロスピンニング) によりホウ酸 - PVA 縮合物繊維を作製した。得られたホウ酸 - PVA 縮合物繊維を大気中で

熱分解することで B_2O_3 - 炭素構造体繊維を作製した。得られた B_2O_3 - 炭素構造体繊維をグラファイトボートに入れ、Ar ガス流通下で焼成することで生成物を得た。

4. 研究成果

(1) ホウ酸 - ポリオール縮合物繊維の作製
高分子ポリオールである PVA を用いることで、乾式紡糸および電界紡糸によりホウ酸 - PVA 縮合物繊維の作製に成功した。特に、ホウ酸 - PVA/DMSO 溶液を用いた電界紡糸では不織布状のホウ酸 - PVA 縮合物繊維を作製することができた。そこで、本研究では電界紡糸法による検討を行った。

ホウ酸 - PVA/DMSO 溶液はゲル状で粘度が高く、電界紡糸が不可能であった。そこで溶液調製時に塩酸を添加したところ、溶液粘度が低下し曳糸性をもち、ホウ酸 - PVA/DMSO 溶液の電界紡糸が可能となった。図 2 に異なる塩酸添加量のホウ酸 - PVA/DMSO 溶液から調製されたホウ酸 - PVA 縮合物繊維の FE-SEM 写真およびその繊維径分布を示す。塩酸添加量 5wt% (PVA/DMSO 溶液に対して) では繊維とともに膜状の生成物が観察された。塩酸添加量 10wt% では均一な繊維形成が起こり、その平均繊維径は約 $5\mu m$ であった。このように、ホウ酸 - PVA/DMSO 溶液に塩酸を添加することで不織布状のホウ酸 - PVA 縮合物繊維を作製することができた。これは、紡糸溶液の粘度低下によるものと考えられる。一方、更なる塩酸添加 (15 wt%) により繊維径は減少したものの、繊維形態が不均質化した。そこで、最も均質な繊維形態が観察された、塩酸 10wt% 添加により

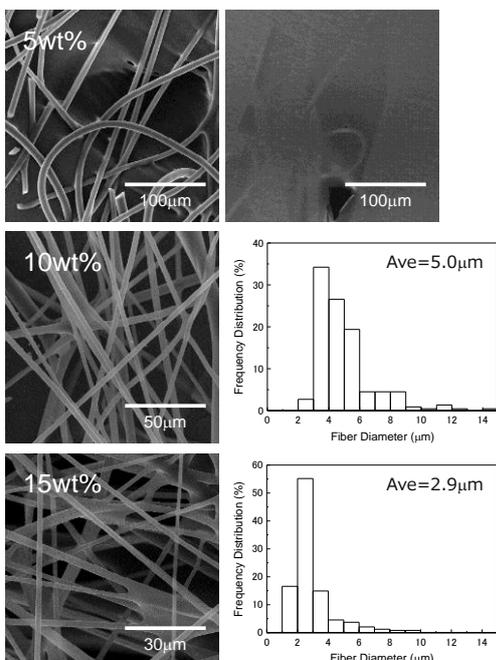


図 2 異なる塩酸添加量で調製されたホウ酸 - PVA/DMSO 溶液の電界紡糸により得られたホウ酸 - PVA 縮合物繊維の FE-SEM 写真とその繊維径分布。

得られたホウ酸 - PVA 縮合物繊維についてその縮合状態を評価した。得られたホウ酸 - PVA 縮合物繊維に対して TG-DTA 測定を行ったところ、以前の研究で報告されている B-O-C 結合の形成に由来する熱分解挙動が観察された。また、原料であるホウ酸あるいは PVA の熱分解挙動は観察されなかった。よって、得られた繊維は十分に縮合していることが確認された。このように、ホウ酸 - PVA/DMSO 溶液を電界紡糸することで不織布状のホウ酸 - PVA 縮合物繊維を作製することができた。

(2) B_2O_3 - 炭素構造体繊維の作製

得られたホウ酸 - PVA 縮合物繊維に対して大気中での熱分解操作を行った。図 3 に熱分解物の写真および FE-SEM 写真を示す。大気中熱分解条件を調整することで、ホウ酸 - PVA 縮合物繊維の不織布形態を反映した不織布状の熱分解物が得られ、またその微細構造も繊維形態を維持していた。

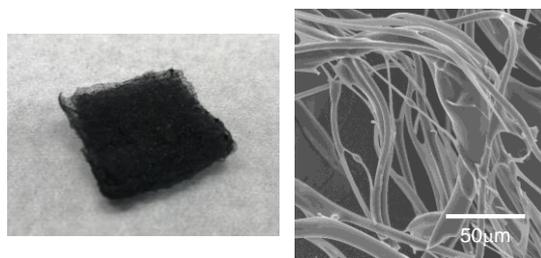


図 3 大気中熱分解物の写真および FE-SEM 写真。

そこで、この繊維状熱分解物の組織構造を観察するため、得られた熱分解物を温水洗浄し B_2O_3 を除去した後の炭素の形態を FE-SEM で観察した (図 4)。空孔部分が B_2O_3 に対応する。研究代表者がこれまでに報告したホウ酸 - PVA 縮合物粉末 (繊維化しないもの) と同様に、 B_2O_3 粒子が炭素マトリックス中に分散した海島構造が観察された。この B_2O_3 - 炭素分散構造は、他の塩酸添加量で得られた熱分解物よりも均質であった。このことから、ホウ酸 - PVA 縮合物繊維の形態均質性と熱分解物の B_2O_3 - 炭素分散形態の均質性は相関していると考えられる。このように、本研究の手法によりホウ酸 - PVA 縮合物繊維から不織布状の B_2O_3 - 炭素構造体繊維を作製することができた。

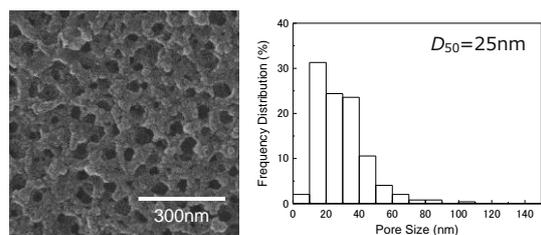


図 4 温水洗浄後の熱分解物の FE-SEM 写真およびその孔径分布。

温水洗浄後の B_2O_3 - 炭素構造体で観察される孔径 (B_2O_3 粒子に対応) の D_{50} は 25nm であった (図 4)。興味深いことに、繊維化されていないホウ酸 - PVA 縮合物粉末から得られた B_2O_3 - 炭素構造体 (図 5) に比べて、 B_2O_3 - 炭素構造体繊維の分散形態は微細化・均質化していた。これは、紡糸過程でのせん断印加により PVA 分子鎖ネットワークが緻密化したためと考えられる。これまでの研究成果より B_2O_3 と炭素の分散性は B_4C 合成温度と密接に相関することから、 B_2O_3 - 炭素構造体繊維の作製は低温での B_4C 合成にも有利であると考えられる。したがって、ホウ酸 - PVA 縮合物繊維を大気中で熱分解することで、繊維状かつ分散微細化した B_2O_3 - 炭素構造体を作製することができた。

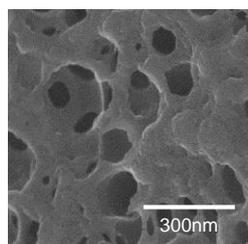


図 5 ホウ酸 - PVA 縮合物粉末から得られた熱分解物の温水洗浄後の FE-SEM 写真。

(3) B_4C の合成とその形態評価

得られた B_2O_3 - 炭素構造体繊維を Ar ガス流通下で焼成することで B_4C を合成した。1150°C の低温から B_4C の生成が確認され、これは微細な B_2O_3 - 炭素構造体の形成によるものと考えられる。得られた生成物は非常に脆いものの繊維状の形態を維持していた。図 6 に B_2O_3 - 炭素構造体繊維を Ar ガス流通下、1250°C - 5 時間の条件で焼成することで得られた生成物の SEM 写真を示す。数 μm の微粒子が連結した形態をもつ B_4C が観察された。これは繊維化しないホウ酸 - PVA 縮合物粉末から得られる粒子状とは全く異なる形態であり、前駆体である B_2O_3 - 炭素構造体の繊維形態を反映していると考えられる。以上のことから、ホウ酸 - PVA 縮合物を繊維化することで不織布状の B_2O_3 - 炭素構造体繊維が得られ、これを前駆体とすることで連結微粒子からなる B_4C が得られることがわかった。

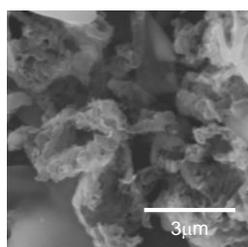


図 6 B_2O_3 - 炭素構造体繊維を Ar ガス流通下、1250°C - 5 時間の条件で焼成することで得られた生成物の SEM 写真。

(4) まとめ

本研究では、電界紡糸法を用いてホウ酸 - PVA 縮合物繊維 (平均繊維径: 約 5 μm) を作製することができた。さらに、大気中熱分解条件を調整することで、ホウ酸 - PVA 縮合物繊維の不織布形態を反映した不織布状の B_2O_3 - 炭素構造体繊維を得ることができた。縮合物を繊維化することで B_2O_3 と炭素の分散は微細化していた。この B_2O_3 - 炭素構造体繊維を焼成したところ、1150°C の低温から B_4C の生成が確認された。またその形態を観察したところ、数 μm の微粒子が連結した形態をもつ B_4C が観察された。これは繊維化しないホウ酸 - PVA 縮合物粉末から得られる B_4C 粒子とは全く異なる形態であり、前駆体である B_2O_3 - 炭素構造体の繊維形態を反映していると考えられる。

以上のことから、ホウ酸 - ポリオール縮合物を繊維化することで繊維状の B_2O_3 - 炭素構造体を得られ、これを前駆体とすることで連結微粒子からなる B_4C が得られることがわかった。溶液組成、紡糸手法・条件、大気中熱分解条件および焼成条件を最適化することで、本手法によりホウ酸 - ポリオール縮合物繊維から繊維状の B_4C が得られると期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① Masaki Kakiage, Shuhei Shiomi, Tomoyo Ohashi, Hidehiko Kobayashi, "Effect of calcium carbonate particle size on formation and morphology of calcium hexaboride powder synthesized from condensed boric acid-poly(vinyl alcohol) product", *Advanced Powder Technology*, 査読有, Vol.29, No.1, 2018, pp.36-42
DOI:10.1016/j.appt.2017.10.004

[学会発表] (計 9 件)

① Tomoyo Ohashi, Hidehiko Kobayashi, Masaki Kakiage, "Effect of polyol on morphology of calcium hexaboride powder synthesized from condensed boric acid-polyol product", 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), 2018

② Masaki Kakiage, Hidehiko Kobayashi, "Low-temperature synthesis of boron carbide powder by carbothermal reduction using polyol", 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), 2018

③ 撚上将規、藪谷和眞、「ホウ酸 - ポリビニルアルコール縮合物繊維を用いた炭化ホウ素の合成」、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018

④ 撚上将規、「有機化合物を用いた前駆体構

造制御によるホウ化物粉末の低温合成」、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018

⑤ 大橋知世、小林秀彦、攪上將規、「ホウ酸-マンニトール縮合物を用いた六ホウ化カルシウム粉末の合成」、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017

⑥ 藪谷和眞、攪上將規、「ホウ酸-ポリビニルアルコール縮合物の繊維化を利用した炭化ホウ素前駆体の形成」、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017

⑦ Masaki Kakiage, Tomoyo Ohashi, Hidehiko Kobayashi, “Effects of starting materials on morphology of calcium hexaboride powder synthesized from condensed boric acid-polyol product”, 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017) & 5th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX5), 2017

⑧ 攪上將規、「セラミックスのソフト化学合成における高分子前駆体」、第 11 回相模ケイ素・材料フォーラム・第 61 回湘北地区懇話会講演会、2016

⑨ 攪上將規、柳瀬郁夫、小林秀彦、「有機化合物を用いた熱炭素還元法によるホウ素系非酸化物セラミックス粉末の低温合成」、日本セラミックス協会関西支部第 19 回若手フォーラム、2016

6. 研究組織

(1)研究代表者

攪上 將規 (KAKIAGE, Masaki)

信州大学・先鋭領域融合研究群国際ファイバー工学研究所・助教 (特定雇用)

研究者番号：90567249